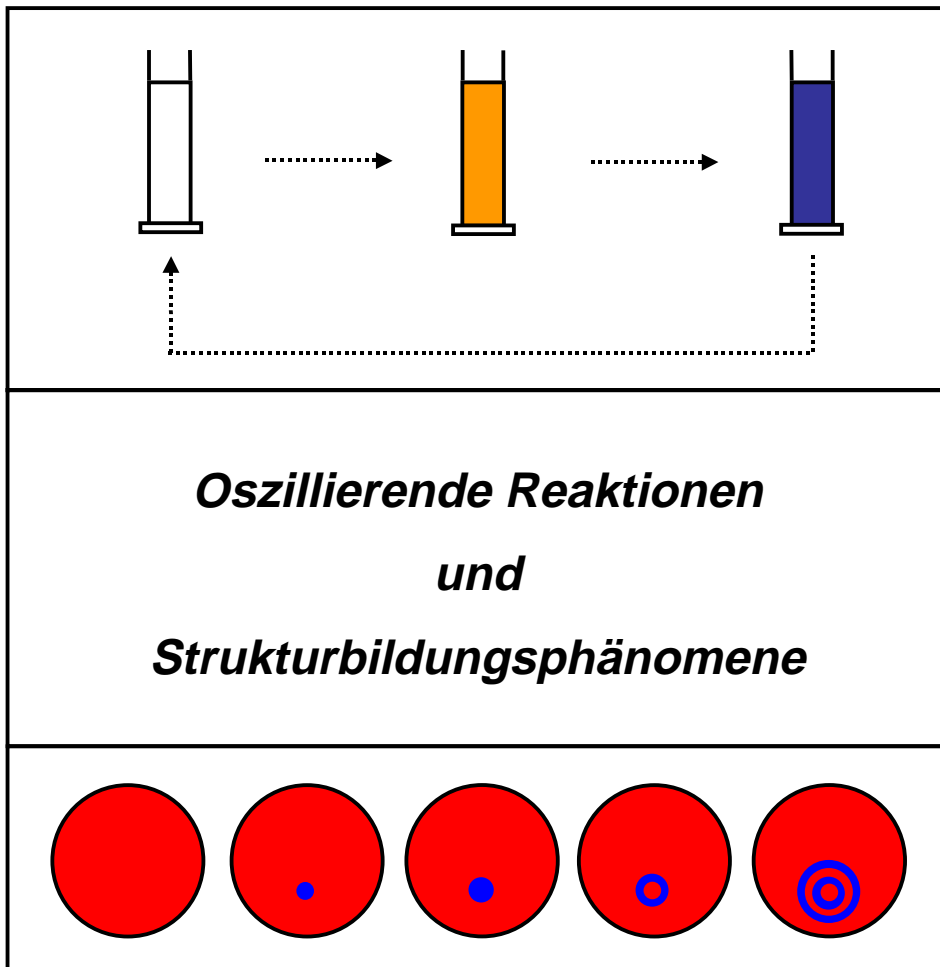


Wintersemester 1996/1997

Veranstaltung: Übungen im Experimentalvortrag für Lehramtskandidaten

Leitung: Dr. J. Butenuth, Dr. E. Gerstner, Prof. Dr. H. Perst



Anke Marburger

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	
<b>1.1 Allgemeine Charakterisierung und Klassifikation         oszillierender chemischer Reaktionen</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>4</b>
<b>2. HOMOGENE CHEMISCHE OSZILLATIONSREAKTIONEN -     MEILENSTEINE</b>	
<b>2.1 Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion</b>	<b>10</b>
<b>2.2 Die Briggs-Rauscher-Reaktion</b>	<b>34</b>
<b>2.3 Oszillationsreaktionen der neuen Generation</b>	<b>45</b>
<b>2.4 Bedeutung zeitlich-oszillierender Reaktionen</b>	<b>51</b>
<b>3. RÄUMLICHE OSZILLATIONEN: MUSTER- UND     STRUKTURBILDUNGSPROZESSE</b>	
<b>3.1 Strukturbildung am Beispiel der BZ-Reaktion</b>	<b>52</b>
<b>3.2 Modellcharakter räumlich-oszillierender Reaktionen</b>	<b>59</b>
<b>4. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>60</b>

## 1. EINLEITUNG

### 1.1 Allgemeine Charakterisierung und Klassifikation oszillierender chemischer Reaktionen

Der Begriff *Oszillation* leitet sich vom lateinischen Substantiv *oscillatio* ('das Hin- und Herpendeln', 'das Schaukeln') ab.

Während uns einfache physikalische Oszillatoren, wie zum Beispiel Faden- oder Federpendel, in der Regel geläufig sind, mag die Tatsache, daß Oszillationen auch bei chemischen Reaktionen auftreten können, zunächst eher befremdlich wirken.

Unter chemischen Oszillationen versteht man ganz allgemein periodische Schwankungen der Konzentrationen bestimmter an einer Reaktion beteiligter chemischer Spezies. Wie in der nachstehenden Abbildung deutlich wird, können solche Konzentrationsoszillationen sowohl in homogenen als auch in heterogenen Systemen auftreten. Man unterscheidet daher grundsätzlich zwei große Kategorien oszillierender chemischer Reaktionen:

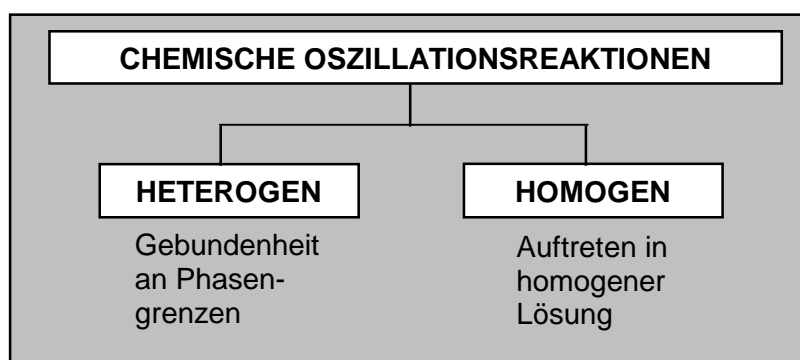


Abb. 1: Klassifikation oszillierender chemischer Reaktionen.

Im heterogenen Bereich ist oszillatorisches Verhalten strikt an das Vorliegen von Phasengrenzflächen gebunden. Oszillationen dieser Art treten z. B. bei elektrochemischen oder heterogen-katalytischen Reaktionen auf.

Gegenstand dieses Experimentalvortrages werden aber ausschließlich homogene chemische Oszillationsreaktionen sein, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in homogener Lösung stattfinden. Laut U. F. Franck [1, S. 2] „[...] interessiert diese Klasse von chemischen oszillatorischen Reaktionen sowohl Experimentatoren als auch Theoretiker am stärksten.“

## 1.2 Theoretischer Hintergrund

### 1.2.1 Typische Merkmale homogener chemischer Oszillationsreaktionen

R. J. Field und F. W. Schneider [2, S. 18] definieren chemische Oszillationen in homogener Lösung als „[...] Konzentrationsschwankungen stöchiometrisch nicht signifikanter Spezies, die fern [...] vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden.“ Im folgenden soll näher erläutert werden, was sich hinter dieser Definition verbirgt.

Wie bei jeder anderen chemischen Reaktion kann man die an einer homogenen chemischen Oszillationsreaktion beteiligten Stoffe grob vier großen Kategorien zuordnen. In der folgenden Abbildung wird dies schematisch verdeutlicht:

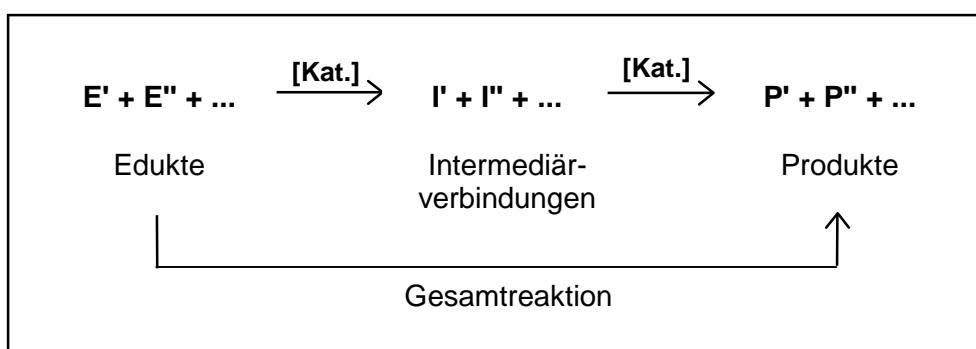


Abb. 2: Kategorien der an einer chemischen Reaktion beteiligten Spezies (verändert nach [2, S. 17]).

Durch Umsetzung der zu Reaktionsbeginn vorliegenden Ausgangsstoffe entstehen die Endprodukte einer Reaktion. Die Wechselwirkung zwischen den Edukten kann entweder direkt zur Bildung der Produkte führen oder - wie im Falle einer Mehrstufenreaktion - mit der Entstehung instabiler und daher recht kurzlebiger Zwischenstufen oder isolierbarer Zwischenprodukte verbunden sein. Diese Intermediärverbindungen können ihrerseits entweder sofort zu Endprodukten umgesetzt werden oder aber unter Bildung weiterer Intermediate reagieren.

Neben Edukten, Intermediärverbindungen und Produkten kann das Reaktionsgemisch noch Katalysatoren enthalten. Dabei handelt es sich um Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflussen, ohne dabei letztendlich verbraucht zu werden; sie liegen nach Reaktionsende unverändert vor.

Von den uns geläufigen chemischen Reaktionen ohne oszillatorisches Verhalten wissen wir nun, daß hier in der Regel die Eduktkonzentrationen monoton abnehmen, während diejenigen der Produkte monoton zunehmen. Die Konzentrationen der im Reaktionsverlauf gebildeten Intermediate können Minima, Maxima oder stationäre Zustände erreichen.

Bei homogenen Oszillationsreaktionen erfolgt hingegen sowohl die Abnahme der Konzentrationen der Ausgangsstoffe als auch die Zunahme der Konzentrationen der Reaktionsprodukte stufenweise. Charakteristisch für diesen Reaktionstyp ist die Tatsache, daß die Konzentrationen intermediärer und katalytisch aktiver Spezies periodischen Schwankungen unterworfen sind.

In der folgenden Übersicht werden die im vorangehenden erläuterten Unterschiede zwischen chemischen Reaktionen ohne bzw. mit Konzentrationsoszillationen noch einmal gegenübergestellt:

<b>Chemische Reaktion ohne oszillatorisches Verhalten</b>		<b>Homogene chemische Oszillationsreaktion</b>	
Konzentration	Verhalten	Konzentration	Verhalten
Edukte	Monotone Abnahme	Edukte	Stufenweise Abnahme
Produkte	Monotone Zunahme	Produkte	Stufenweise Zunahme
Intermediate	Erreichen eines <ul style="list-style-type: none"> <li>• Minimums</li> <li>• Maximums</li> <li>• stationären Zustandes</li> </ul>	<b>Intermediate/ katalytisch aktive Spezies</b>	<b>Periodische Schwankungen</b>

Tab. 1: Konzentrationsverhalten bei nicht oszillierenden und oszillierenden chemischen Reaktionen.

### 1.2.2 Bedingungen für das Auftreten chemischer Oszillationen [1], [3], [4]

Während im vorangehenden kurz die Charakteristika homogener oszillierender Reaktionen diskutiert wurden, soll nun näher darauf eingegangen werden, welche Voraussetzungen für das Auftreten chemischer Oszillationen erfüllt sein müssen.

Die Reaktionssysteme, die oszillatorisches Verhalten aufweisen, sind generell sehr komplex: Es laufen viele verschiedene Teilreaktionen ab, die sich gegenseitig beeinflussen.

Die thermodynamische Grundvoraussetzung für das Auftreten von Oszillationen besteht darin, daß die Gesamtreaktion stark exergonisch sein muß, d. h.  $\Delta G \ll 0$ . Es konnte gezeigt werden [5], daß physikalische und analoge chemische Systeme in ausreichender Nähe zum Gleichgewicht kein oszillatorisches Verhalten aufweisen. Periodische Konzentrationsschwankungen treten in chemischen Systemen nur so lange auf, wie sich das Gesamtsystem in Gleichgewichtsferne befindet. Bei Annäherung an das Gleichgewicht werden alle Konzentrationsänderungen wieder monoton.

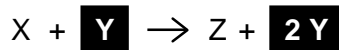
In kinetischer Hinsicht muß die Bedingung erfüllt sein, daß die dynamischen Gleichungen, mit denen sich das Reaktionsgeschehen bis zum Erreichen des Gleichgewichtes beschreiben läßt, nicht-lineare Terme aufweisen. Ein solcher nicht-linearer Term kann zum Beispiel aus dem Produkt der Konzentrationen zweier oder mehrerer intermediärer Spezies oder aus einer in höherer Potenz auftretenden Intermediatkonzentration bestehen.

Das Vorliegen nicht-linearer Terme bedingt jedoch noch nicht zwingend, daß Oszillationen auftreten. Für Systeme, die in homogener Lösung oszillatorisches Verhalten aufweisen, ist weiterhin kennzeichnend, daß sie über einen Reaktionsschritt verfügen, der Rückkopplung bewirkt. Solche Rückkopplungsschritte können zum Beispiel autokatalytische oder -inhibitorische Prozesse sein.

Da Rückkopplung in Form autokatalytischer Vorgänge für alle in diesem Vortrag betrachteten homogenen Oszillationsreaktionen eine bedeutende Rolle spielt, soll kurz erläutert werden, was sich hinter diesem Begriff verbirgt [6, 7, 8]:

### **Autokatalyse**

Es handelt sich dabei um eine Form der Katalyse, bei welcher ein bei einer Reaktion gebildetes Produkt beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt. Eine autokatalytische Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß ein für die Reaktion wichtiges Edukt (hier: „Y“), welches anfänglich nur in sehr geringer Konzentration vorliegt, auch als Reaktionsprodukt auftritt:



Die zunächst nur sehr langsam erfolgende Reaktion wird dadurch immer schneller und die Konzentration an „Y“ steigt exponentiell an.

## **Versuch 1: Modellversuch zum Konzept der Gleichgewichtsferne**

### **Theoretischer Hintergrund**

Wie in den bisherigen Ausführungen deutlich geworden ist, besteht eine wichtige Voraussetzung für das Auftreten von chemischen Oszillationen in homogener Lösung darin, daß sich das Reaktionssystem in Gleichgewichtsferne befindet.

Von dem amerikanischen Wissenschaftler R. J. Field stammt die Idee, das gedankliche Konzept der Gleichgewichtsferne mit Hilfe eines einfachen physikalischen Analogons zu veranschaulichen [9, S. 196]:

The ideas of far-from-equilibrium [...] have a simple physical analogy. Consider a bottle of beer sitting open on a table. It is at mechanical equilibrium. Tilting the bottle slightly creates a non-equilibrium circumstance, and approach to a new equilibrium begins as beer runs out of the bottle. The beer will flow out smoothly if the tilt is small enough. Such a state may be thought of as a 'near-to-equilibrium' state. [...] Eventually a distance from equilibrium may be reached beyond which the beer does not flow out smoothly. Instead it gurgles out; oscillation sets in.

Betrachten wir also eine mit Bier gefüllte Flasche, die offen auf einem Tisch steht. Sie befindet sich in einem mechanischen Gleichgewichtszustand. Durch seitliches Kippen der Bierflasche wird ein Nichtgleichgewichtszustand erzeugt. Die Annäherung an ein neues Gleichgewicht erfolgt dadurch, daß Bier aus der Flasche fließt.

Neigt man die Bierflasche nur geringfügig zur Seite, so wird ein Zustand erreicht, der sich als gleichgewichtsnah charakterisieren läßt. Die Triebkraft, welche den Inhalt der Flasche zum Auslaufen bringt, ist klein; man beobachtet ein langsames und gleichmäßiges Herausfließen des Bieres. Oszillationen treten unter diesen Bedingungen nicht auf.

Kippt man die Bierflasche nun stärker aus der senkrechten Position heraus, so wird der Abstand des Systems vom Gleichgewicht vergrößert. Schließlich kann eine so große Entfernung vom Gleichgewicht erreicht werden, daß der Flascheninhalt nicht mehr gleichmäßig herausfließt, sondern heraussprudelt. Unter diesen Bedingungen beobachtet man das Auftreten von Oszillationen. Die Lebensdauer des Zustandes fern vom Gleichgewicht ist allerdings zeitlich stark begrenzt. Sobald die Annäherung an den neuen Gleichgewichtszustand erfolgt ist, setzen die Oszillationen aus.

Der Zustand des Nichtgleichgewichtes ließe sich jedoch im Falle der Bierflasche dadurch aufrechterhalten, daß man für einen ständigen Nachschub von Bier sorgen würde. Dieses Prinzip wird auch bei der Entwicklung und Erforschung chemischer Oszillatoren ausgenutzt: Durch ständige Zufuhr von Eduktlösungen und kontinuierliche Entfernung von Reaktionsprodukten ist es möglich, ein Reaktionssystem praktisch beliebig lange in Gleichgewichtsferne zu halten. Dieser Effekt soll in Versuch 6 noch näher beleuchtet werden (vgl. S. 46 ff.).

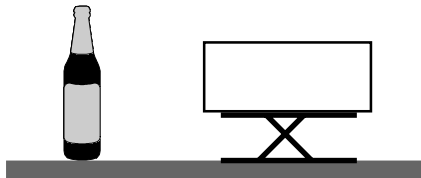
Die im vorangehenden beschriebenen Unterschiede in den Verhaltensweisen gleichgewichtsnaher und gleichgewichtsferner System lassen sich mit Hilfe des folgenden Modellversuches auf einfache, aber recht anschauliche Weise demonstrieren.

### Zubehör

- Bierflasche (mit Inhalt)
- Flaschenöffner
- Kristallisierschale (d = 20 cm)
- Laborständer

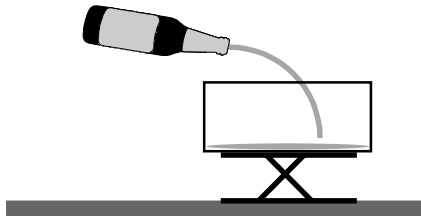
### Durchführung

#### Gleichgewichtszustand:



Die mit Bier gefüllte Flasche wird offen auf den Labortisch gestellt.

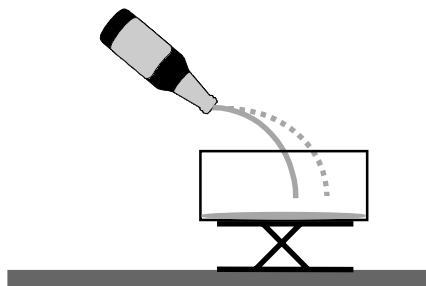
#### System in Gleichgewichtsnähe:



Die Bierflasche wird so weit zur Seite geneigt, daß ihr Inhalt langsam und gleichmäßig in die Kristallisierschale fließt.

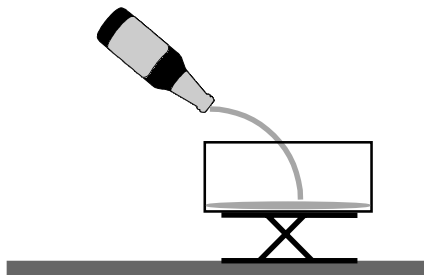


System in Gleichgewichtsferne:



Die Bierflasche wird so stark aus ihrer senkrechten Position gekippt, daß der Inhalt heraussprudelt. Unter diesen Umständen läßt sich das Auftreten von Oszillationen beobachten.

Sobald jedoch eine Annäherung an das neue Gleichgewicht stattgefunden hat, nimmt das oszillatorische Verhalten des Systems ein Ende.



## 2. HOMOGENE CHEMISCHE OSZILLATIONSREAKTIONEN - MEILENSTEINE

### 2.1 Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

#### 2.1.1 Historische Aspekte [1, 10, 11]

Die wohl bekannteste und am besten untersuchte oszillierende Reaktion in homogener Lösung ist die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (im folgenden auch kurz BR-Reaktion genannt). Sie um 1950 von dem russischen Chemiker B. P. Belousov entdeckt.



Abb. 3: Boris P. Belousov (1893 - 1970) [10, S. 662].

Belousov war nach dem Zweiten Weltkrieg als Leiter des Analytischen Laboratoriums des Institutes für Biophysik im Gesundheitsministerium der UdSSR tätig. Zu Beginn der fünfziger Jahre widmete er sich vor allem der Biochemie, einem Forschungsgebiet, dem schon immer sein besonderes Interesse gegolten hatte. Eines der Ziele der Arbeit Belousovs bestand darin, ein Modell für die im Citronensäure-Zyklus stattfindenden katalytischen Reaktionen zu entwickeln.

Zu diesem Zwecke führte er *in vitro*-Experimente durch, in denen er das chemische Verhalten der Citronensäure untersuchte.

Bei dem Versuch, in schwefelsaurer Lösung Citronensäure mit Bromat in Gegenwart von  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  zu oxidieren, entdeckte er zufällig, daß die durch  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$  verursachte gelbe Färbung des Reaktionsgemisches periodisch verschwand und wieder auftrat.

Belousov untersuchte daraufhin systematisch, unter welchen Bedingungen das Reaktionssystem oszillatorisches Verhalten zeigte und entwickelte ein erstes mechanistisches Modell zur Erklärung dieses Phänomens.

Als er sich im Jahre 1951 darum bemühte, die Ergebnisse seiner Forschungsarbeit in russischen Chemie-Fachzeitschriften zu veröffentlichen, wurde sein Manuskript überall mit der Begründung abgewiesen, daß seine angebliche Entdeckung völlig unwahrscheinlich sei und nur dann publiziert werden könne, wenn es ihm gelänge, eine vollständige und stichhaltige Erklärung für das besondere Verhalten des von ihm untersuchten Reaktionssystems zu liefern.

Belousov arbeitete daraufhin noch intensiver an der Aufklärung der von ihm entdeckten Reaktion und reichte sechs Jahre später eine erweiterte Version seines Manuskriptes bei einer anderen chemischen Zeitschrift ein. Hier stimmten die Herausgeber einer Veröffentlichung nur unter der Bedingung zu, daß Belousov seine Erkenntnisse als Behauptung formuliere und auf die ausführliche Diskussion der experimentellen Belege für den von ihm entwickelten Reaktionsmechanismus völlig verzichte, was der russische Chemiker aber verärgert ablehnte. Schließlich wurde Belousovs Manuskript lediglich völlig deplaziert in einer von seinem Biophysikalischen Institut herausgegebenen Publikation über Strahlungsmedizin abgedruckt [12, 13].

Aufgrund dieser Tatsache erfuhr zunächst nur ein kleiner Kreis von russischen Biophysikern von Belousovs spektakulärer Entdeckung. Auf diese Weise gelangte Belousovs Versuchsvorschrift auch in die Hände von A. M. Zhabotinsky.

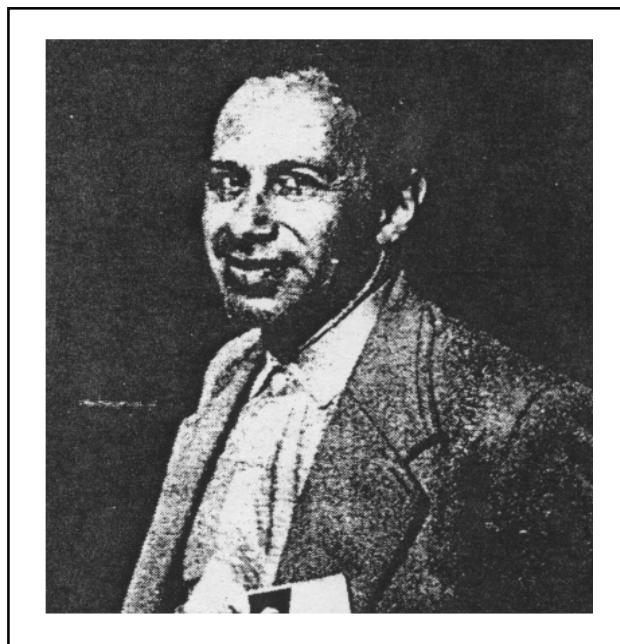


Abb. 4: Anatol M. Zhabotinsky (geb. 1938) [10, S. 661].

Zhabotinsky absolvierte sein Physikstudium an der Moskauer Staatsuniversität auf und spezialisierte sich auf die Fachrichtung Biophysik. Nach dem Abschluß seines Studiums im Jahre 1961 wurde dem Wissenschaftler gemäß der zu dieser Zeit in der Sowjetunion üblichen Praxis vom Staat eine Stelle zugewiesen. Zhabotinsky erhielt einen Arbeitsplatz in der radiologischen Abteilung eines medizinischen Forschungsinstitutes, war aber mit den ihm dort obliegenden Aufgaben so unzufrieden, daß er sich schon bald bemühte, eigenständig Forschungsprojekte durchzuführen. Durch Lektüre wissenschaftlicher Arbeiten über Oszillationserscheinungen bei der Dunkelreaktion der Photosynthese sowie bei der Glykolyse wurde er inspiriert, selbst Untersuchungen zu diesem Themenkomplex anzustellen. Als er jedoch das Konzept seines Projektes S. Schnoll, seinem ehemaligen Dozenten im Biophysikalischen Institut der Moskauer Staatsuniversität, vorlegte, fand dieser Zhabotinskys Vorhaben zwar äußerst interessant, riet ihm aber von dessen Durchführung ab, da er befürchtete, daß die für die experimentelle Arbeit erforderlichen Substanzen nicht beschafft werden könnten. Schnoll schlug Zhabotinsky statt dessen vor, die von Belousov entdeckte chemische Oszillationsreaktion näher zu erforschen und gab ihm die zu dieser Zeit unter den Mitarbeitern des Biophysikalischen Institutes zirkulierende Vorschrift für die Durchführung dieser Reaktion.

Zhabotinsky beschäftigte sich daraufhin damit, Versuchsanordnungen zu entwerfen, mit deren Hilfe er die bei der Reaktion auftretenden Oszillationen durch Messung der Änderungen des Redoxpotentials und der optischen Dichte der Reaktionslösung verfolgen konnte und untersuchte auch, welchen Einfluß die Variation der Eduktkonzentrationen auf das oszillatorische Verhalten des Reaktionssystems hatte.

Aufgrund der fehlenden Tiefe seiner chemischen Ausbildung fühlte sich Zhabotinsky jedoch recht unsicher, was die Herangehensweise an die Erforschung des Mechanismus der von Belousov entdeckten Oszillationsreaktion betraf. Er holte sich daher Rat von L. Blumenfeld, seinem ehemaligen Dozenten in der Biophysikabteilung der Moskauer Staatsuniversität. Ausgehend von seinen Kenntnissen der damals bekannten Reaktionen der Reaktanten im System postulierte Blumenfeld ein Reaktionsmodell, das Zhabotinsky dann schrittweise experimentell überprüfte. Blumenfelds spekulativer Vorschlag erwies sich zwar im nachhinein als falsch, war aber als Orientierungshilfe für Zhabotinskys Arbeit dennoch von großer Bedeutung.

Um einer Rekrutierung durch die Sowjetarmee zu entgehen, die zu dieser Zeit bestrebt war, möglichst viele junge Akademiker mit Abschlüssen in technischen und naturwissenschaftlichen Fächern in ihre Reihen zu ziehen, schrieb sich Zhabotinsky für ein Graduierten-Studium im Institut für Biologische Physik der Moskauer Staatsuniversität ein, wo ihm Schnoll als Betreuer zugeteilt wurde. Unter dessen Anleitung setzte Zhabotinsky seine Studien zum Mechanismus der BZ-Reaktion fort. Als er Mitte der sechziger Jahre die Veröffentlichung seiner Ergebnisse ins Auge faßte, sah er sich mit dem Problem

konfrontiert, daß er die Reaktionsvorschrift für die von Belousov entdeckte Reaktion nur aus zweiter Hand erhalten hatte und daß ihm keine Angaben bezüglich einer Publikation Belousovs vorlagen, auf die er sich beziehen konnte. Er nannte seine Arbeit daher „Eine Studie der Kinetik der Belousov-Reaktion“ und ließ Belousov eine Kopie davon zukommen, bevor er diese 1964 in der russischen Zeitschrift *Biofizika* publizierte [14]. Zhabotinsky erhielt daraufhin einen Brief von Belousov in dem sich dieser erfreut darüber zeigte, daß jemand Interesse daran zeigte, seine Arbeit fortzuführen. Belousovs Schreiben war eine schriftliche Zusammenfassung seiner eigenen Studien zu der von ihm entdeckten Oszillationsreaktion beigefügt, die einen Hinweis auf seine einzige Veröffentlichung zu diesem Thema enthielt. Trotz Zhabotinskys mehrfacher Bemühungen kam es jedoch nie zu einem persönlichen Treffen der beiden Wissenschaftler.

Nachdem Zhabotinsky Belousovs Versuchsergebnisse reproduziert hatte und ihm die Identifizierung der wichtigsten Elementarprozesse im Mechanismus der Oszillationsreaktion gelungen war, konnte er die von Belousov entdeckte Reaktion auf eine ganze Reaktionsklasse erweitern, indem er das als Elektronenüberträger fungierende System  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  durch Redoxkatalysatoren mit ähnlichen Redoxpotentialen ersetzte und anstelle von Citronensäure andere bromierbare organische Verbindungen verwendete. Die folgende Tabelle enthält eine Auswahl wichtiger Varianten der BZ-Reaktion:

Bromierbare organische Verbindung	Anorganisches Oxidationsmittel	Redoxkatalysator	Säuremilieu
Citronensäure	$\text{KBrO}_3$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Malonsäure		$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	
Brommalonsäure		Ferriin/Ferriin	
Acetessigester			
Oxalessigsäure			
Äpfelsäure			
Acetondicarbonsäure			

Tab. 2: Ausgewählte Varianten der BZ-Reaktion [1, 15].

Zhabotinskys zweite im Jahre 1964 erschienene Arbeit [15, 16], in der er die Ergebnisse seiner neuen Studien veröffentlichte, machte die BZ-Reaktion über die Grenzen der UdSSR hinaus bekannt und leitete die moderne Etappe der Erforschung homogener Oszillationsreaktionen ein.

## Versuch 2: Demonstration der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

### Allgemeines

Im folgenden Versuch wird eine Demonstrationsvariante des am besten untersuchten Typs der BZ-Reaktion vorgestellt, bei dem Malonsäure als bromierbare organische Verbindung und Ammoniumhexanitratocerat(IV) als Redoxkatalysator verwendet werden. Es soll zudem gezeigt werden, wie die bei der Reaktion auftretenden periodischen Farbwechsel durch Einsatz des Redoxindikators Ferroin deutlicher sichtbar gemacht werden können.

### Zubehör

#### Chemikalien

- Ammoniumhexanitratocerat(IV):  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$   
O, X<sub>i</sub> R: 8-36/38; S: 26-36
- Natriumbromat:  $\text{NaBrO}_3$   
O, X<sub>n</sub> R: 8-22; S: 22-24/25-27
- Konzentrierte Schwefelsäure (w = 0,95 - 0,97):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq)  
C R: 35; S: 2-26-30-45
- Malonsäure (Methandicarbonsäure):  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$   
X<sub>n</sub> R: 23-36; S: 22-24
- Natriumbromid:  $\text{NaBr}$
- 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat:  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
T R: 25; S: 45
- Eisen(II)sulfat-Heptahydrat:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   
X<sub>n</sub> R: 22; S: 24/25
- Entionisiertes Wasser

#### Geräte

- Erlenmeyer-Schliffkolben (250 mL) mit Schliffstopfen
- Becherglas (250 mL)
- Meßkolben:
  - 10 mL: 1
  - 50 mL: 3
  - 100 mL: 1
  - 250 mL: 1

- Vollpipetten:
  - 1 mL: 1
  - 5 mL: 1

Ersatzweise lassen sich auch Einwegspritzen der entsprechenden Größen verwenden.

- Meßzylinder (50 mL)
- Schliffflasche aus braunem Glas (100 mL)
- Magnetrührer
- Rührfisch (l = 3 cm)

### Durchführung (verändert nach [3], [17], [18])

#### Herstellung der benötigten Lösungen

- (a) Schwefelsäurelösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ):

In einem Meßkolben (250 mL) löst man 25,542 g konzentrierte Schwefelsäure ( $w = 0,95 - 0,97$ ) mit entionisiertem Wasser zu  $V = 250 \text{ mL}$ . Diese Lösung wird für die Herstellung aller anderen Lösungen benötigt und ist daher unbedingt als erste zuzubereiten. Vor ihrer Weiterverwendung muß die Schwefelsäurelösung auf Zimmertemperatur abgekühlt sein.

- (b) Natriumbromatlösung ( $c = 0,19 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )):

In einen Meßkolben (50 mL) werden 1,415 g  $\text{NaBrO}_3$  eingewogen und mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) zu  $V = 50 \text{ mL}$  gelöst.

- (c) Natriumbromidlösung ( $c = 0,30 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )):

0,309 g  $\text{NaBr}$  werden in einem Meßkolben (10 mL) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) zu  $V = 10 \text{ mL}$  gelöst.

- (d) Malonsäurelösung ( $c = 0,82 \text{ mol/L}$ ) in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ):

4,292 g Malonsäure werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) in einem Meßkolben (50 mL) zu  $V = 50 \text{ mL}$  gelöst.

- (e) Schwefelsaure Lösung von Ammoniumhexanitratocerat(IV) ( $c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )):

In einem Meßkolben (50 mL) löst man 0,219 g  $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) zu  $V = 50 \text{ mL}$ .

- (f) Ferrolösung ( $c = 0,025 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )):

0,695 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  und 1,487 g 1,10 Phenanthrolin-Monohydrat werden in einem Meßkolben (100 mL) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) zu  $V = 100 \text{ mL}$  gelöst. Die Ferrolösung wird in größerer Menge hergestellt, da sie auch für alle anderen in diesem Protokoll beschriebenen BZ-Experimente verwendet werden kann. Bei Aufbewahrung in einer Schliffflasche aus braunem Glas ist sie mehrere Monate lang haltbar.

Die für den Versuch benötigten Volumina der Lösungen (b) - (f) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Lösung	Benötigtes Volumen (mL)
(b) Natriumbromatlösung ( $c = 0,19 \text{ mol/L}$ in $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$ ) ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )	50
(c) Natriumbromidlösung ( $c = 0,30 \text{ mol/L}$ in $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$ ) ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )	5
(d) Malonsäurelösung ( $c = 0,82 \text{ mol/L}$ in $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$ ) ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )	50
(e) Schwefelsäure $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ -Lösung ( $c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ in $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$ ) ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )	40
(f) Ferroinlösung ( $c = 0,025 \text{ mol/L}$ in $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$ ) ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )	1

Tab. 3: Volumina der für die Demonstration der BZ-Reaktion benötigten Edukt- und Indikatorlösungen.

#### Weitere Vorgehensweise

- In einem Erlenmeyer-Schliffkolben (250 mL) werden 50 mL Malonsäurelösung vorgelegt und mit 50 mL Natriumbromatlösung versetzt. Nach Zugabe von 5 mL Natriumbromidlösung verschließt man den Kolben zügig mit dem Schliffstopfen und läßt ihn unter gelegentlichem Umschwenken so lange stehen, bis das zunächst entstandene Brom vollständig abreagiert ist.
- Die nun farblose Reaktionslösung wird in ein auf einem Magnetrührer plaziertes und mit einem Rührfisch ( $l = 3 \text{ cm}$ ) versehenes Becherglas (250 mL) überführt und unter Rühren mit 40 mL  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ -Lösung versetzt.  
Um die periodischen Farbwechsel besser sichtbar zu machen, fügt man nach Anlaufen der Oszillationen zur Reaktionslösung noch 1 mL Ferroinlösung hinzu.
- Damit sich die zeitlichen Oszillationen gut ausbilden können, sollte das Reaktionsgemisch während der gesamten Reaktion mit mäßiger Geschwindigkeit gerührt werden (vgl. auch Kapitel 3, S. 52 ff.).

#### **Beobachtungen**

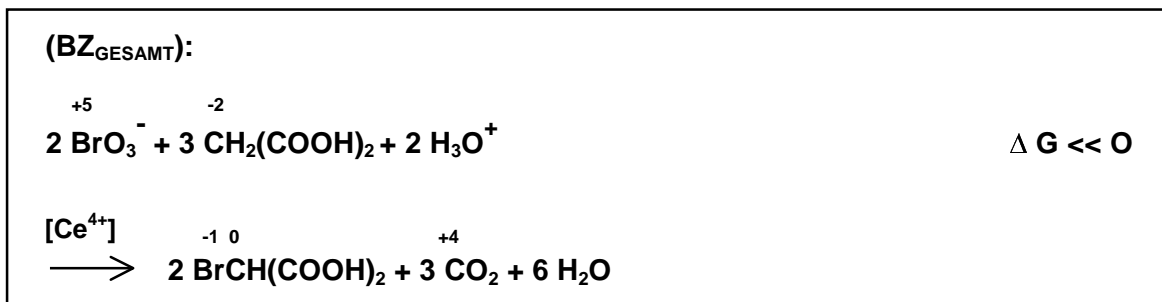
- Nachdem die gelbe  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ -Lösung zum Reaktionsgemisch hinzugefügt worden ist, kann man nach einer kurzen Induktionsphase periodische Farbumschläge von farblos nach gelb beobachten.
- Nach Zugabe der Ferroinlösung treten rhythmisch Farbwechsel von blau nach rot auf.



## Auswertung

### Gesamtreaktion

Die BZ-Reaktion läßt sich stark vereinfacht mit folgender Gleichung beschreiben:



Die Bruttoreaktion gibt allerdings keinen Aufschluß darüber, warum das BZ-System oszillatorisches Verhalten aufweist. Es ist daher nötig, genauer die Teilprozesse zu betrachten, die in (BZ<sub>GESAMT</sub>) zusammengefaßt werden.

### Deutung der rhythmischen Farbwechsel

Die im BZ-Reaktionssystem auftretenden periodischen Farbänderungen haben ihre Ursache in Konzentrationsoszillationen. Wie aus dem umseitig abgebildeten Konzentrationsprofil der BZ-Reaktion ersichtlich ist, sind die Konzentrationen der katalytisch aktiven Spezies  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$  sowie die Konzentration des intermediär gebildeten Bromids periodischen Schwankungen unterworfen. Auf den ersten Blick mag es widersprüchlich erscheinen, daß Bromid hier als Intermediat bezeichnet wird, obwohl Natriumbromidlösung eine Komponente des bereits beschriebenen Ansatzes der BZ-Reaktion ist (vgl. S. 16).

Es ist aber zu beachten, daß Bromid nicht notwendigerweise ein Edukt dieser Oszillationsreaktion darstellt. Vielmehr sind rhythmische Schwankungen der Bromidionenkonzentration auch dann beobachtbar, wenn der BZ-Ansatz nur aus Bromat, Malonsäure und  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$  in schwefelsaurer Lösung besteht. Die anfängliche Zugabe von Bromid erfolgt im beschriebenen Experiment lediglich aus dem Grunde, daß auf diese Weise die Induktionsphase bis zum Einsetzen der Oszillationen stark verkürzt werden kann.

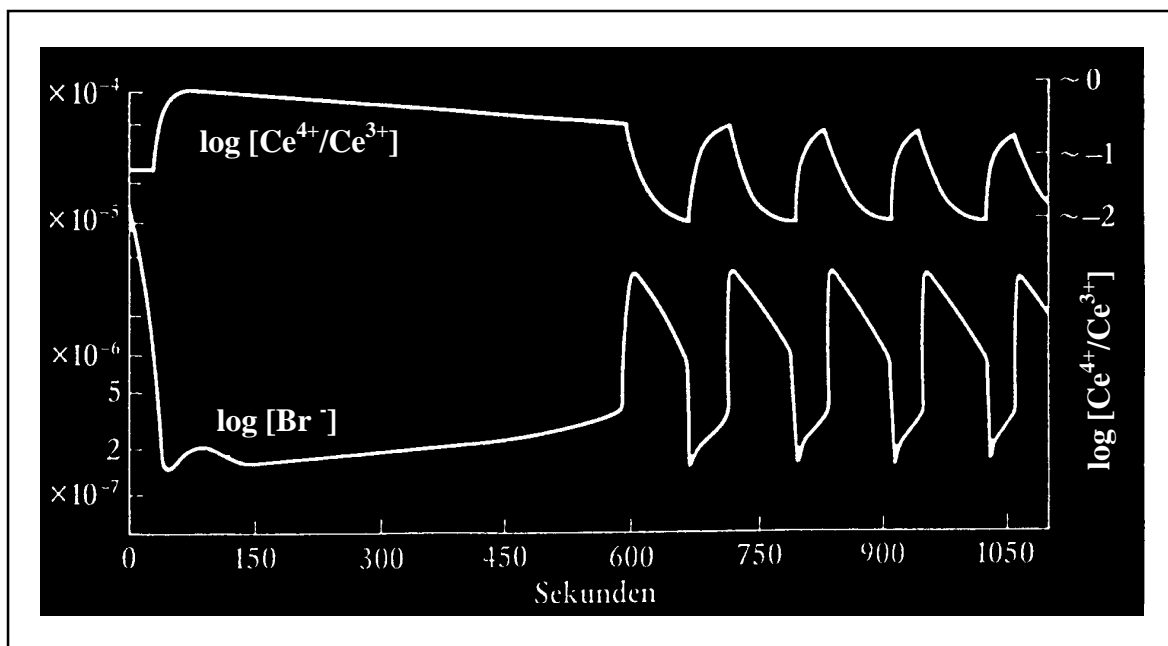


Abb. 5: Potentiometrisch gemessener Verlauf von  $\log (c(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}))$  und  $\log (c(\text{Br}^-))$  bei der BZ-Reaktion [18, S. 173].

### Mechanismus

Ein bereits im Jahre 1972 vorgeschlagenes, aber heute noch in seinen Grundzügen akzeptiertes mechanistisches Modell der BZ-Reaktion geht auf R. J. Field, E. Körös und R. M. Noyes [19] zurück und wird nach den Initialen der beteiligten Wissenschaftler auch als FKN-Mechanismus bezeichnet.

Im FKN-Modell werden 18 verschiedene Elementarprozesse postuliert, deren detaillierte Diskussion im Rahmen dieses Vortrages natürlich nicht möglich ist. Ziel der folgenden Erläuterungen soll es jedoch sein, das Grundkonzept dieses mechanistischen Modells verständlich zu machen (vgl. v. a. [1, 2, 3, 5, 20]).

Nach Field, Körös und Noyes lassen sich die im BZ-System ablaufenden Reaktionen drei verschiedenen Prozessen zuordnen. Wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, werden in Prozeß A nichtradikalische Reaktionen zusammengefaßt, die immer dann bevorzugt stattfinden, wenn die Bromidionenkonzentration im System sehr hoch ist. Ist die Bromidionenkonzentration durch Ablauf von Prozeß A unter einen kritischen Wert abgesunken, so gewinnt Prozeß B die Oberhand über das System. Die in Prozeß B zusammengefaßten Reaktionen sind radikalischer Natur.

Die Prozesse A und B sind über eine dritte Gruppe von Reaktionen miteinander gekoppelt: Es handelt sich dabei um Prozeß C, dem im Gesamtsystem eine wichtige Steuerungsfunktion zukommt. Aufgrund der Tatsache, daß in Prozeß C die Neubildung von Bromid aus den Reaktionsprodukten von Prozeß B erfolgt, wird Prozeß B nach einiger Zeit unterdrückt. Im System gewinnt daraufhin wieder der bei hoher Bromidionenkonzentration bevorzugt ablaufende Prozeß A an Bedeutung.

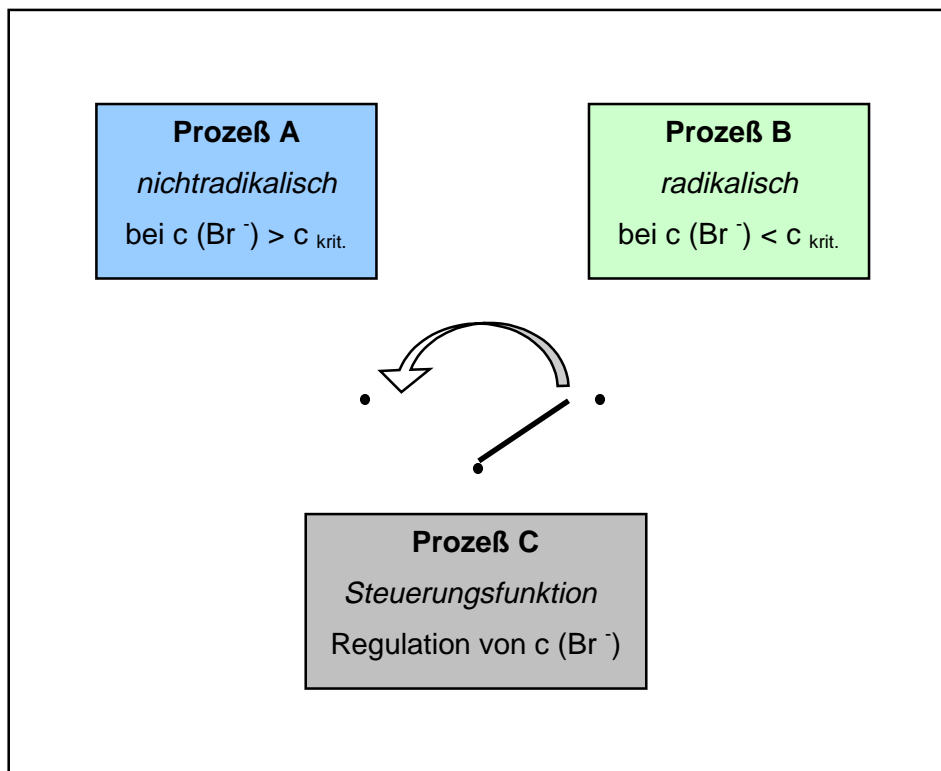
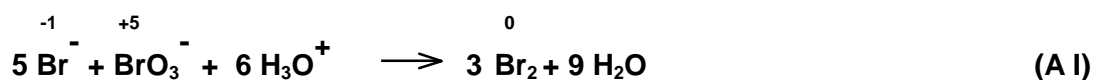
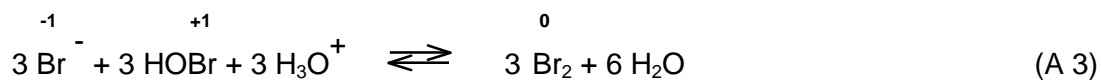
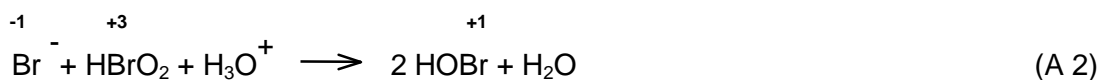
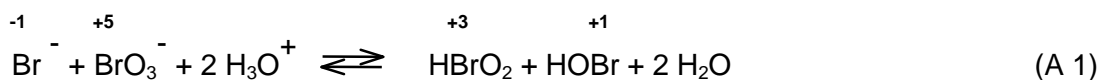


Abb. 6: Schematische Darstellung des FKN-Reaktionsmodells für die BZ-Reaktion.

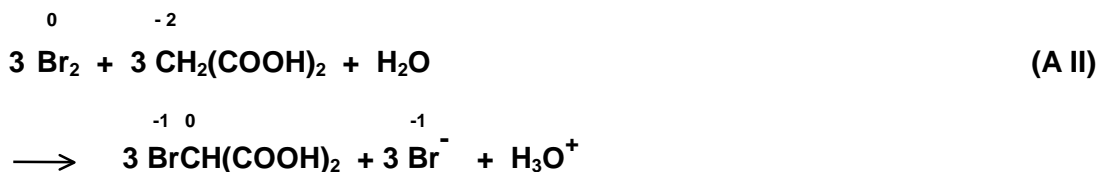
Im folgenden sollen die in den Prozessen A, B und C zusammengefaßten Reaktionsgruppen näher betrachtet werden:

**Prozeß A ( $c(\text{Br}^-) > c_{\text{krit.}}$ ):**

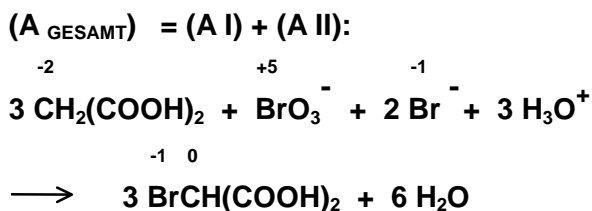


Im bei hoher Bromidionenkonzentration vorherrschenden Prozeß A wird Bromid zunächst mit Bromat zu Bromiger Säure und Hypobromiger Säure umgesetzt. Die gebildete Bromige Säure reagiert dann mit Bromid in einer Komproportionierungsreaktion zu Hypobromiger Säure. Bei der Reaktion von Hypobromiger Säure mit Bromid entsteht dann schließlich molekulares Brom.

Im nächsten Teilschritt erfolgt eine Bromierung der im Reaktionsgemisch vorhandenen organischen Komponente. Im klassischen BZ-System handelt es sich dabei ebenso wie in unserem Versuch um Malonsäure.

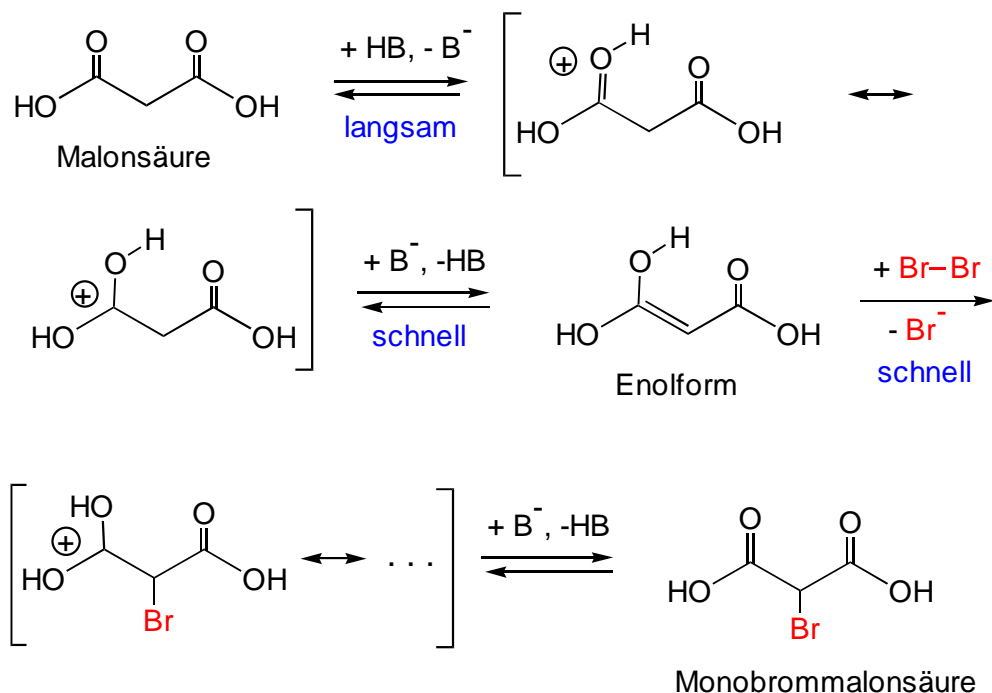


Faßt man die diskutierten Reaktionsschritte (A I) und (A II) zusammen, so wird deutlich, daß in Prozeß A letztendlich die Bromierung von Malonsäure unter Verbrauch von Bromat und Bromid erfolgt.



Da die in (A I) vereinfacht dargestellte Bromierung von Malonsäure noch für mehrere der im Vortrag diskutierten Reaktionen eine Rolle spielen wird, soll an dieser Stelle exemplarisch der Mechanismus dieser Reaktion diskutiert werden:

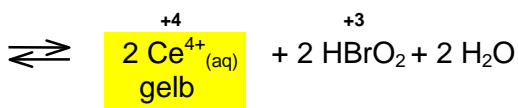
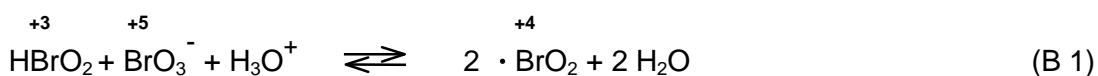
#### Säurekatalysierte Bromierung von Malonsäure:



In einem langsamen Reaktionsschritt erfolgt zunächst die Protonierung einer Carbonylgruppe der Malonsäure und unter Protonenabspaltung bildet sich anschließend die Enolform dieser Dicarbonsäure. Im nächsten Schritt kommt es dann zur heterolytischen Spaltung der Br-Br-Bindung, wobei  $\text{Br}^+$  unter Freisetzung eines Bromidions an die Doppelbindung der Enolform addiert wird. Durch Abspaltung eines Protons entsteht schließlich im letzten Reaktionsschritt Monobrommalonsäure. Theoretisch könnte die Reaktion auch zu einem zweifach bromierten Produkt, der Dibrommalonsäure, führen. Da jedoch Malonsäure im Überschuß eingesetzt wird und immer nur sehr geringe Stoffmengen an Brom im Reaktionsgemisch vorliegen, wird vorwiegend Monobrommalonsäure gebildet.

Prozeß B stellt nun den Kontrapunkt zu Prozeß A dar: Er gewinnt immer dann die Kontrolle über das System, wenn die Bromidionenkonzentration durch Ablauf von Prozeß A unter einen kritischen Wert gesunken ist. Prozeß B unterscheidet sich zudem dadurch von Prozeß A, daß er sich aus einer Gruppe vorwiegend radikalischer Reaktionen zusammensetzt.

**Prozeß B ( $c(\text{Br}^-) < c_{\text{krit.}}$ ):**

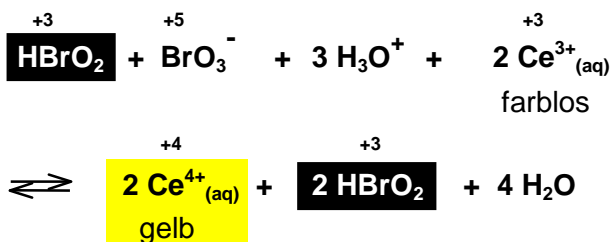


Bei geringer Bromidionenkonzentration kann Bromat mit Bromid um die (A 1) gebildete Bromige Säure konkurrieren: In einer Komproportionierungsreaktion wird zunächst Bromige Säure mit Bromat zu radikalischem Bromdioxid umgesetzt. Im nächsten Reaktionsschritt wird dann die reduzierte Form des Redoxkatalysators durch das entstandene Bromdioxid oxidiert, wobei sich das gelb gefärbte  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$  und Bromige Säure bilden. Cer der Oxidationsstufen +3 und +4 liegt in wäßriger Lösung in Form kompliziert zusammengesetzter Komplexe vor, für die im vorliegenden Protokoll immer die vereinfachte Schreibweise  $\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$  bzw.  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$  verwendet wird.

Summiert man die Reaktionen (B 1) und (B 2), so wird ersichtlich, daß Prozeß B einen autokatalytischen Teilschritt beinhaltet. Wie bereits in der theoretischen Einführung erwähnt wurde, stellt Rückkopplung in Form von Autokatalyse ein wesentliches Merkmal der in diesem Vortrag diskutierten homogenen Oszillationsreaktionen dar.

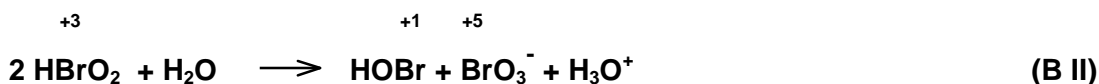
**(B I) = (B 1) + (B 2):**

**Autokatalyse:**



(B I) ist autokatalytisch bezüglich der Bromigen Säure: Die Umsetzung eines  $\text{HBrO}_2$ -Moleküls führt jeweils zur Bildung zweier Moleküle dieser Spezies.

Die in der Reaktionsfolge (B 1) und (B 2) entstandene Bromige Säure wird im anschließenden Schritt durch eine Disproportionierung zu Hypobromiger Säure und Bromat wieder verbraucht:



Faßt man nun die als (B I) und (B II) bezeichneten Reaktionen zusammen, so wird deutlich, daß in Prozeß B letztendlich die reduzierte Form des Redoxkatalysators durch Bromat oxidiert wird, wobei u. a. die für das Gesamtsystem wichtigen Reaktionsprodukte Hypobromige Säure und  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$  entstehen.

**(B GESAMT) = (B I) + (B II):**



Wie die bisherigen Ausführungen verdeutlicht haben, ist es im BZ-System die Konzentration des Intermediates Bromid, welche den Übergang von Prozeß A zu Prozeß B steuert. Während bei hoher Bromidkonzentration Prozeß A dominant ist, gewinnt Prozeß B immer dann an Bedeutung, wenn durch Ablauf von Prozeß A die Konzentration dieser intermediären Spezies unter einen kritischen Wert gesunken ist.

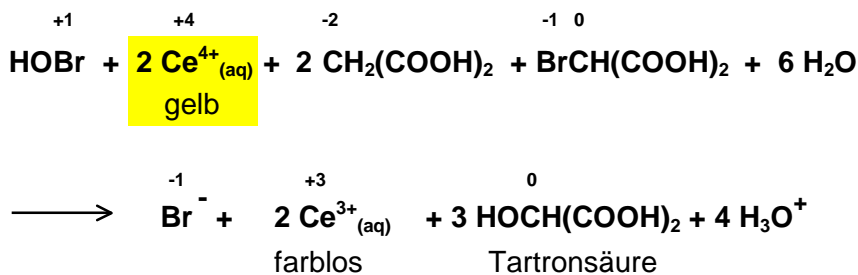
Damit nun aber Oszillationen zustande kommen können, muß es noch eine dritte Gruppe von Reaktionen geben, die das System wieder von Prozeß B auf Prozeß A „zurückschaltet“. Diese Steuerungsfunktion kommt im BZ-System Prozeß C zu.

Die wichtigste Aufgabe dieses Prozesses besteht in der Neubildung von Bromidionen aus den in Prozeß B entstandenen Reaktionsprodukten. Folglich wird Prozeß B mit gewisser zeitlicher Verzögerung inhibiert und der bei hoher Bromidkonzentration bevorzugte Prozeß A kann im System wieder die Kontrolle übernehmen. Durch diese Form der negativen Rückkopplung schließt sich dann der Kreis (vgl. S. 19, Abb. 6).

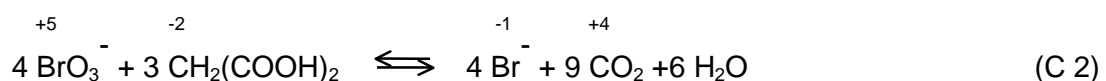
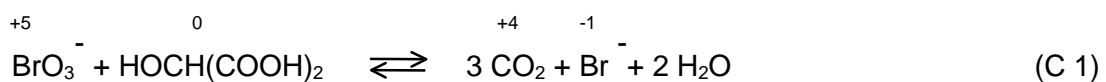
Prozeß C hat aber noch eine weitere Funktion, die für das oszillatorische Verhalten des BZ-Systems entscheidend ist: Dadurch, daß im Laufe dieses Prozesses die Überführung des Redoxkatalysator in seine reduzierte Form erfolgt, wird die Voraussetzung für die nächste Oszillation des Systems geschaffen.

In mechanistischer Hinsicht ist Prozeß C noch nicht so gut erforscht wie die bereits diskutierten Prozesse A und B. Es möge daher genügen, lediglich die Gesamtgleichung von Prozeß C zu betrachten:

**(C GESAMT):**

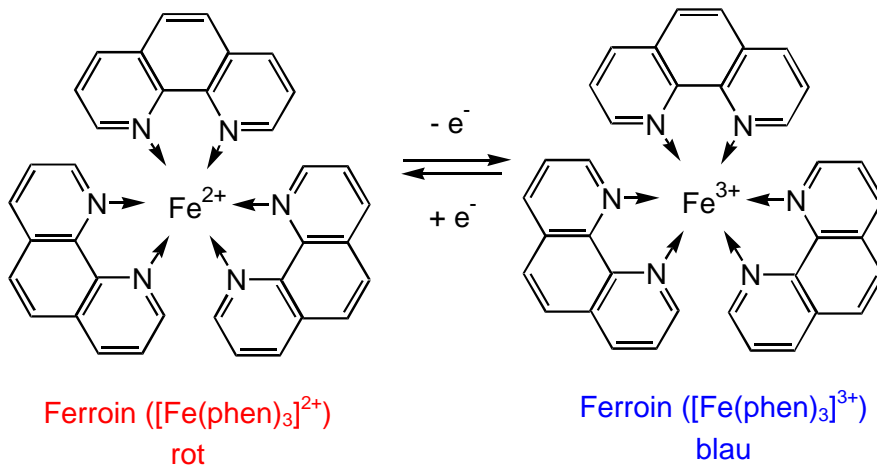


Man geht davon aus, daß die Teilschritte des Prozesses C, welche die Neubildung von Bromid bewirken, durch bei der Umsetzung von  $\text{Ce}^{4+}_{(aq)}$  mit Malonsäure und Brommalonsäure entstehende Radikale katalysiert werden. Exemplarisch seien im folgenden (C 1) und (C 2) als Bromidbildungsreaktionen angeführt:



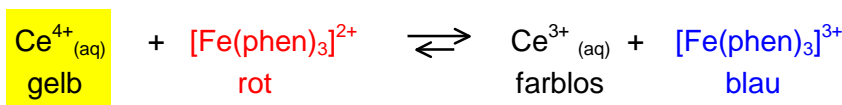
Bei den bisherigen mechanistischen Betrachtungen wurde immer auf der Basis operiert, daß die BZ-Reaktionslösung lediglich das Redoxkatalysator-System  $\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$  enthält.

Wie in der Versuchsanleitung aber bereits erwähnt wurde, ist es sinnvoll, der Reaktionslösung eine kleine Menge des Redoxindikators Ferroin zuzufügen, um die periodischen Farbwechsel optisch eindrucksvoller zu gestalten. Die Vorgänge, die nach der Zugabe von Ferroin noch zusätzlich betrachtet werden müssen, sind die folgenden:



Bei Ferroin handelt es sich um einen roten Tris-(1,10-Phenanthrolin)eisen(II)-Komplex, der durch Abgabe eines Elektrons in den entsprechenden blauen Eisen(III)-Komplex, das sogenannte Ferriin, übergehen kann.

Betrachtet man die in Tab. 4 aufgeführten Redoxpotentiale der beteiligten Metallsysteme, so wird deutlich daß bei der BZ-Reaktion ein Farbumschlag von rot nach blau immer dann erfolgen muß, wenn im Reaktionsgemisch  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$  in hoher Konzentration vorliegt und das zugesetzte Ferroin zu Ferriin oxidiert.



Reduktion:	$E^\circ / \text{V}$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	1,14
$\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	1,61

Tab. 4: Normalpotentiale der für die BZ-Reaktion verwendeten Redoxkatalysatoren.



### Versuch 3: Rolle der Bromidionen bei der BZ-Reaktion: Zugabe von $\text{Ag}^+$

#### Allgemeines

Bei der Diskussion des FKN-Reaktionsmodells ist deutlich geworden, daß Bromidionen aus dem Grund für den Mechanismus der BZ-Reaktion eine entscheidende Rolle spielen, daß über die Konzentration dieses Intermediates die Weichenstellung zwischen den Prozessen A und B vollzogen wird. Im folgenden Versuch soll nun untersucht werden, welche Auswirkung die Zugabe von Silbernitratlösung zu einem bereits oszillierenden BZ-Reaktionsgemisch hat.

#### Zubehör

##### Chemikalien

- Ammoniumhexanitratocerat(IV):  $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$   
O, X<sub>i</sub> R: 8-36/38; S: 26-36
- Natriumbromat:  $\text{NaBrO}_3$   
O, X<sub>n</sub> R: 8-22; S: 22-24/25-27
- Konzentrierte Schwefelsäure (w = 0,95 - 0,97):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq)  
C R: 35; S: 2-26-30-45
- Malonsäure (Methandicarbonsäure):  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$   
X<sub>n</sub> R: 23-36; S: 22-24
- Natriumbromid:  $\text{NaBr}$
- 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat:  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
T R: 25; S: 45
- Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   
X<sub>n</sub> R: 22; S: 24/25
- Silbernitrat:  $\text{AgNO}_3$   
C R: 34; S: 26-45
- Entionisiertes Wasser

##### Geräte

- Erlenmeyer-Schliffkolben (250 mL)
- Becherglas (250 mL)
- Meßkolben:
  - 10 mL: 1
  - 25 mL: 1
  - 50 mL: 3
  - 250 mL: 1

- Vollpipetten:
  - 1 mL: 1
  - 5 mL: 1
  - 10 mL: 1

Ersatzweise lassen sich auch Einwegspritzen der entsprechenden Größen verwenden.

- Meßzylinder (50 mL)
- Magnetrührer
- Rührfisch (l = 3 cm)

## Durchführung

### Benötigte Lösungen

Die Herstellungsweise der Lösungen (a) - (f) wurde bereits in Versuch 2 beschrieben (vgl. S. 15). Angegeben ist hier jeweils das anzusetzende Gesamtvolumen jeder Lösung. Für Versuch 3 wird zusätzlich noch Lösung (g) benötigt.

- (a) Schwefelsäurelösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ): 250 mL
- (b) Natriumbromatlösung ( $c = 0,19 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )): 50 mL
- (c) Natriumbromidlösung ( $c = 0,30 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )): 10 mL
- (d) Malonsäurelösung ( $c = 0,82 \text{ mol/L}$ ) in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ): 50 mL
- (e) Schwefelsaure Lösung von Ammoniumhexanitratocerat(IV) ( $c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )): 50 mL
- (f) Ferroinlösung ( $c = 0,025 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )):
 

Es kann die für Versuch 2 hergestellte Lösung verwendet werden.
- (g) Silbernitratlösung ( $c = 0,16 \text{ mol/L}$ ): 25 mL
 

In einem Meßkolben (25 mL) werden 0,685 g  $\text{AgNO}_3$  mit entionisiertem Wasser zu  $V = 25 \text{ mL}$  gelöst.

### Weitere Vorgehensweise

- In einem Erlenmeyer-Schliffkolben (250 mL) werden 50 mL Malonsäurelösung vorgelegt und mit 50 mL Natriumbromatlösung versetzt. Nach Zugabe von 5 mL Natriumbromidlösung verschließt man den Kolben zügig mit dem Schliffstopfen und läßt ihn unter gelegentlichem Umschwenken so lange stehen, bis das zunächst entstandene Brom vollständig abreagiert ist.
- Die nun farblose Reaktionslösung wird in ein auf einem Magnetrührer plaziertes und mit einem Rührfisch (l = 3 cm) versehenes Becherglas (250 mL) überführt.
- Anschließend gibt man zum Reaktionsgemisch 40 mL  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ - Lösung und 1 mL Ferroinlösung und rührt weiter mit mäßiger Geschwindigkeit.

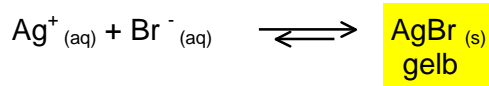
- Sobald rhythmische Farbwechsel von blau nach rot auftreten, wird das Reaktionsgemisch mit 10 mL Silbernitratlösung versetzt.

### Beobachtungen

- Nachdem die farblose Reaktionslösung mit  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ - und Ferrolösung versetzt worden ist, kann man nach einer kurzen Induktionsphase periodische Farbumschläge von blau nach rot beobachten.
- Nach Zugabe der Silbernitratlösung fällt mit leichter zeitlicher Verzögerung ein gelblicher Niederschlag aus und die Oszillationen setzen aus.

### Auswertung

Bei Zugabe von Silbernitratlösung zum BZ-Reaktionsgemisch wird schwerlösliches Silberbromid ausgefällt.



Dadurch kommt es im System zu einer drastischen Erniedrigung der Bromidionenkonzentration und durch Bromid kontrollierte Oszillationen werden unterdrückt.

## Versuch 4: Einfluß von Chloridionen auf das BZ-System

### Allgemeines

Im vorangehenden wurden die im BZ-System auftretenden Oszillationen zunächst demonstriert und mit Hilfe eines mechanistischen Modells erklärt. In einem Anschlußversuch erfolgte dann der experimentelle Beleg dafür, daß Bromidionen die im FKN-Modell postulierte Schlüsselrolle für die Kontrolle des Reaktionsgeschehens spielen. Im folgenden soll nun gezeigt werden, welchen Einfluß Fremdkomponenten auf das Verhalten des BZ-Systems ausüben.

Das zur Demonstration ausgewählte Experiment hat folgenden praktischen Hintergrund: Bei Versuchen, die BZ-Reaktion mit Ferroin als Redoxindikator durchzuführen, wurde entdeckt, daß das Reaktionssystem immer dann kein oszillatorisches Verhalten mehr aufwies, wenn man für das Experiment handelsübliche Ferroinlösung verwendete, die mit Eisenchlorid hergestellt worden war. Ähnliche Probleme traten in Fällen auf, in denen bei der potentiometrischen Verfolgung der BZ-Reaktion eine KCl-Salzbrücke zum Einsatz kam [19, S. 8662]:

The oscillating reaction can be completely inhibited by traces of chloride ion. We discovered this effect when we had to do potentiometric measurements with a potassium chloride salt bridge.

Im folgenden Versuch soll nun der hemmende Einfluß von Chloridionen auf das BZ-System demonstriert und mechanistisch erläutert werden.

### Zubehör

#### Chemikalien

- Ammoniumhexanitratocerat(IV):  $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$   
O, X<sub>i</sub>            R: 8-36/38; S: 26-36
- Natriumbromat:  $\text{NaBrO}_3$   
O, X<sub>n</sub>            R: 8-22; S: 22-24/25-27
- Konzentrierte Schwefelsäure (w = 0,95 - 0,97):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq)  
C                R: 35; S: 2-26-30-45
- Malonsäure (Methandicarbonsäure):  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$   
X<sub>n</sub>                R: 23-36; S: 22-24
- Natriumbromid:  $\text{NaBr}$
- 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat:  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
T                R: 25; S: 45

- Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   
 $X_n$  R: 22; S: 24/25
- Natriumchlorid: NaCl
- Entionisiertes Wasser

### Geräte

- Erlenmeyer-Schliffkolben (250 mL)
- Becherglas (250 mL)
- Meßkolben:
  - 10 mL: 1
  - 25 mL: 1
  - 50 mL: 3
  - 250 mL: 1
- Vollpipetten:
  - 1 mL: 1
  - 5 mL: 1
  - 10 mL: 1

Ersatzweise lassen sich auch Einwegspritzen der entsprechenden Größen verwenden.

- Meßzylinder (50 mL)
- Magnetrührer (heizbar)
- Rührfisch (l = 3 cm)

### **Durchführung**

#### Benötigte Lösungen

Die Lösungen (a) - (f) werden in der bereits für Versuch 2 beschriebenen Weise hergestellt (vgl. S. 15). Angegeben ist hier jeweils das anzusetzende Gesamtvolumen jeder Lösung. Zusätzlich wird für Versuch 4 noch Lösung (g) benötigt.

- (a) Schwefelsäurelösung ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ): 250 mL
- (b) Natriumbromatlösung ( $c = 0,19 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )): 50 mL
- (c) Natriumbromidlösung ( $c = 0,30 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )): 10 mL
- (d) Malonsäurelösung ( $c = 0,82 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )): 50 mL
- (e) Schwefelsaure Lösung von Ammoniumhexanitratocerat(IV) ( $c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )): 50 mL

(f) Ferroinlösung ( $c = 0,025 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ): 1 mL

Es wird die Versuch 2 hergestellte Lösung verwendet.

(g) Natriumchloridlösung ( $c = 0,16 \text{ mol/L}$ ): 25 mL

In einem Meßkolben (25 mL) werden 0,094 g NaCl mit entionisiertem Wasser zu  $V = 25 \text{ mL}$  gelöst.

### Weitere Vorgehensweise

- In einem Erlenmeyer-Schliffkolben (250 mL) werden 50 mL Malonsäurelösung vorgelegt und mit 50 mL Natriumbromatlösung versetzt. Nach Zugabe von 5 mL Natriumbromidlösung verschließt man den Kolben zügig mit dem Schliffstopfen und läßt ihn unter gelegentlichem Umschwenken so lange stehen, bis das zunächst entstandene Brom vollständig abreagiert ist.
- Die nun farblose Reaktionslösung wird in ein auf einem Magnetrührer plaziertes und mit einem Rührfisch ( $l = 3 \text{ cm}$ ) versehenes Becherglas (250 mL) überführt.
- Anschließend gibt man zum Reaktionsgemisch 40 mL  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ -Lösung und 1 mL Ferroinlösung und rührt weiter mit mäßiger Geschwindigkeit.
- Sobald rhythmische Farbwechsel von blau nach rot auftreten, wird das Reaktionsgemisch mit 10 mL Natriumchloridlösung versetzt.

### **Beobachtungen**

- Nachdem die farblose Reaktionslösung mit  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ - und Ferroinlösung versetzt worden ist, kann man nach einer kurzen Induktionsphase periodische Farbumschläge von blau nach rot beobachten.
- Nach Zugabe der Natriumchloridlösung unterbleiben die Oszillationen. Die Reaktionslösung ist nach Aussetzen der rhythmischen Farbwechsel rot gefärbt.

### **Auswertung**

Untersuchungen von Jacobs und Epstein [21] haben ergeben, daß im BZ-System Oszillationen immer dann gehemmt werden, wenn für die Konzentration der zugesetzten Chloridionen gilt:

$$c(\text{Cl}^-)_0 \geq 0,1 \cdot c(\text{BrO}_3^-)_0$$

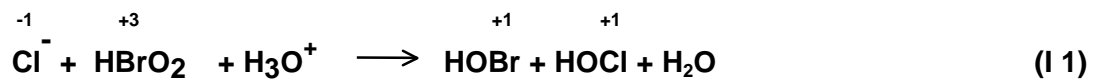
Die im Experiment zugegebene Stoffmenge an Chlorid wurde so berechnet, daß im System folgende Beziehung zwischen den Anfangskonzentrationen an Chlorid und Bromat besteht:

$$c(\text{Cl}^-)_0 = 0,17 \cdot c(\text{BrO}_3^-)_0$$

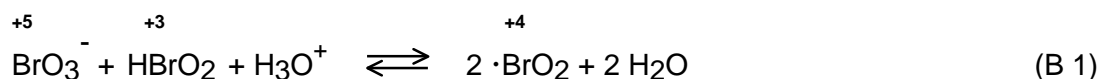
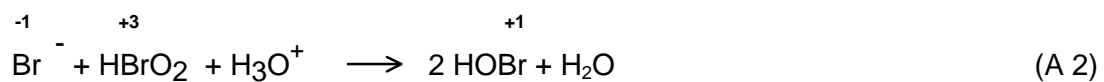
Damit liegen im Versuch Bedingungen vor, die das Aussetzen der vor Chloridzugabe beobachtbaren periodischen Farbwechsel erwarten lassen.

### Mechanistische Aspekte

Jacobs und Epstein [21] postulieren folgende Erklärung für die durch Chlorid verursachte Unterdrückung des oszillatorischen Verhaltens des BZ-Systems<sup>1</sup>:

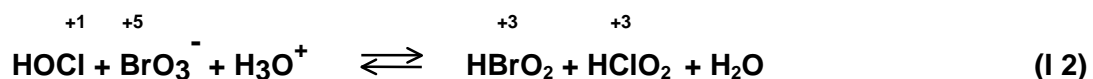


Chlorid wird zunächst durch im Reaktionsgemisch vorhandene Bromige Säure oxidiert, wobei als wichtigste Reaktionsprodukte Hypobromige Säure und Hypochlorige Säure entstehen. (I 1) stellt eine Konkurrenzreaktion zu den im ungestörten System ablaufenden Umsetzungen der Bromigen Säure mit Bromid (Prozeß A) und Bromat (Prozeß B) dar.



(I 1) wird so lange ablaufen, wie die Chloridkonzentration im System oberhalb eines kritischen Wertes liegt.

Im nächsten Schritt wird die in (I 1) gebildete Hypochlorige Säure mit Bromat zu Bromiger Säure und Chloriger Säure umgesetzt:

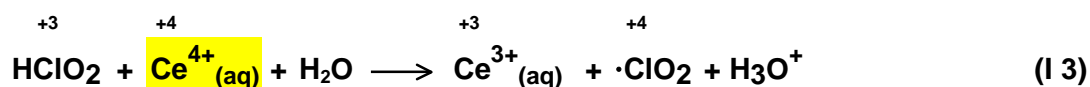


<sup>1</sup> Damit man das Reaktionsgeschehen besser überblicken kann, werden die durch Zugabe von Chlorid bedingten inhibitorischen Reaktionen fett gedruckt und mit (I) gekennzeichnet. Für die im ungestörten System in den Prozessen A, B und C ablaufenden Reaktionen werden die gleichen Kennbuchstaben und -nummern wie im FKN-Mechanismus verwendet (vgl. S. 18 ff.).

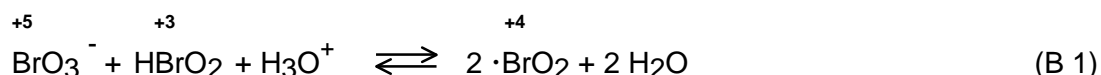
Betrachtet man die Redoxpotentiale der beteiligten Reaktanten, so sollte (I 2) eigentlich nicht stattfinden. Nach Jacobs und Epstein [21] ist die Reaktion jedoch durch folgende Faktoren begünstigt:

- Niedriger pH-Wert des Reaktionsgemisches
- Hohe Bromatkonzentration
- Verbrauch von  $\text{HBrO}_2$  durch Ablauf von Reaktion (I 1)

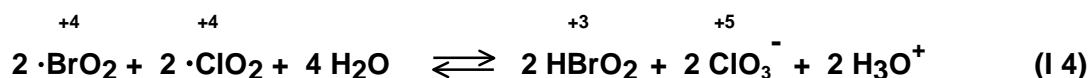
Die in (I 2) entstandene Chlorige Säure sorgt nun dafür, daß der im Reaktionsgemisch vorhandene Redoxkatalysator in seine reduzierte Form überführt wird.



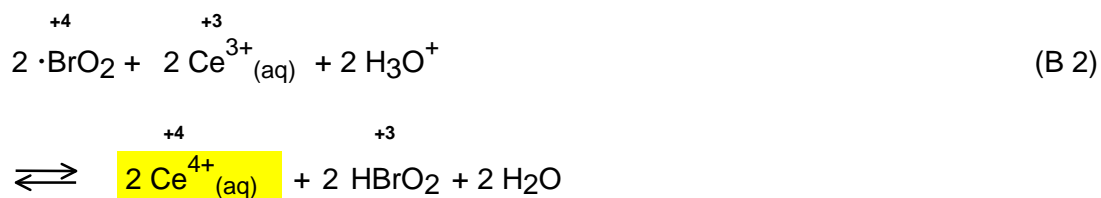
Nachdem die Chloridionenkonzentration durch die Umsetzung von Chlorid mit Bromiger Säure in Reaktion (I 1) unter einen kritischen Wert gesunken ist, gewinnt die im ungestörten BZ-System stattfindende Reaktion von Bromat mit Bromiger Säure an Bedeutung.



Das in (B 1) gebildete Bromdioxid reagiert dann mit dem in (I 3) produzierten Chlordioxid unter Bildung von Bromiger Säure und Chlorat.



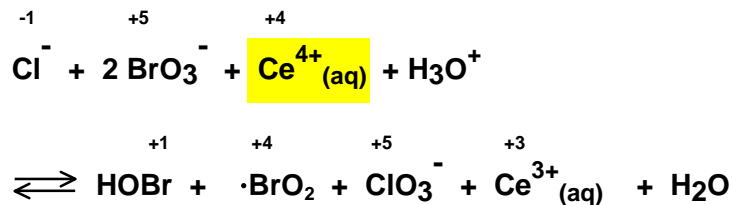
(I 4) stellt aber nun eine Konkurrenzreaktion zu der normalerweise in Prozeß B stattfindenden Umsetzung des Redoxkatalysator mit Bromdioxid dar.





Der Effekt der  $\text{Cl}^-$ -bedingten Inhibition läßt sich mit folgender Bruttogleichung zusammenfassen:

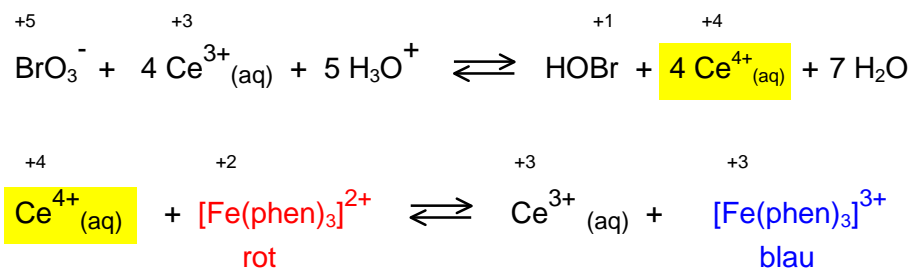
(I<sub>GESAMT</sub>):



Ob nun ein BZ-System nach Zugabe von Chlorid noch oszillationsfähig ist, hängt von dem Verhältnis der Ausgangskonzentrationen an Chlorid und Bromat ab. Ist Konzentration an Chloridionen im Reaktionsansatz so hoch, daß das anfänglich vorhandene Bromat weitgehend für die in (I<sub>GESAMT</sub>) beschriebene Umsetzung des Chlorids verbraucht wird, steht kein Bromat mehr für die in Prozeß B normalerweise stattfindende Oxidation des Redoxkatalysators zur Verfügung. Dieser Oxidationsvorgang stellt jedoch eine entscheidende Bedingung für das oszillatorische Verhalten des BZ-Systems dar.

Der Gesamteffekt sehr hoher Chloridkonzentrationen besteht also letztendlich in der Hemmung des Prozesses B:

(B<sub>GESAMT</sub>):



Steht für die Oxidation des Redoxkatalysators kein Bromat mehr zur Verfügung, so setzen die normalerweise beobachtbaren Oszillationen aus. Wie durch die nach Chloridzugabe beobachtbare rote Farbe des Reaktionsgemisches angedeutet wird, verbleibt das System im reduzierten Zustand.

## 2.2 Die Briggs-Rauscher-Reaktion

### 2.2.1 Historische Aspekte

Eine zweite homogene oszillierende Reaktion, die annähernd den Bekanntheitsgrad der in Kapitel 2.1 vorgestellten Belousov-Zhabotinsky-Reaktion erreicht hat, ist die sogenannte Briggs-Rauscher-Reaktion (im folgenden auch als BR-Reaktion bezeichnet). Diese wurde im Jahre 1973 von zwei an der kalifornischen *Galileo High School* tätigen Lehrern namens T. S. Briggs und W. C. Rauscher entwickelt [22].

Wie Tab. 5 schematisch verdeutlicht, kann die BR-Reaktion bezüglich der Zusammensetzung ihres Reaktionsgemisches praktisch als Kombination der beiden schon vor ihrer Entwicklung bekannten homogenen oszillierenden Reaktionen angesehen werden. Dabei handelt es sich zum einen um die bereits im Jahre 1920 entdeckte Bray-Liebhafsky-Reaktion und zum anderen um die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion.

	Bray-Liebhafsky-Reaktion (BL)	Briggs-Rauscher-Reaktion (BR)	Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ)
Anorganisches Oxidationsmittel	Iodat	Iodat	Bromat
Bromierbare organische Verbindung		Malonsäure	Malonsäure
Redoxkatalysator		Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> Mn <sup>2+</sup> /Mn <sup>3+</sup>
Redoxamphotere Verbindung	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Indikator		Stärke	[Fe(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> / [Fe(phen) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>
Säuremilieu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bzw. HClO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Tab. 5.: Die BR-Reaktion als Kombination aus BL- und BZ-Reaktion.

Hinter der von W. C. Bray [23] entdeckten und unter Mitarbeit von H. A. Liebhafsky [24 - 26] mechanistisch erforschten BL-Reaktion verbirgt sich die in Gegenwart Iodat im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oder HClO<sub>4</sub>-sauren Milieu periodisch verlaufende Zersetzung von Wasserstoffperoxid, bei der sich Oszillationen bezüglich der Iod-, Iodid- und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Konzentration sowie der Sauerstoffentwicklung nachweisen lassen.

Nach Ansicht von Briggs und Rauscher eignete sich die oszillierende BL-Reaktion allerdings aus dem Grunde nicht so gut als Demonstrationsexperiment, daß die auftretenden Oszillationen der Intermediatkonzentrationen meßbar, aber mit bloßem Auge nicht

erkennbar waren. Die BZ-Reaktion andererseits fanden die beiden kalifornischen Lehrer optisch zwar sehr ansprechend, lehnten jedoch ihren Einsatz als Schulversuch wegen der relativ hohen Kosten des zu verwendenden Redoxindikators Ferroin ab.

Briggs und Rauscher bemühten sich daher, eine homogene Oszillationsreaktion zu entwickeln, bei der sich die auftretenden periodischen Konzentrationsschwankungen mittels eines preisgünstigen Indikators gut sichtbar machen ließen. Ihre Motivation für die Entwicklung der BR-Reaktion wird in dem folgenden Zitat zusammengefaßt [22, S. 496]:

Previously reported oscillating reactions either involve relatively faint color changes or require phenanthroline, an expensive indicator [...]. We have found an oscillating iodine clock reaction that gives striking cyclic changes from colorless to gold to blue using simple reagents. This reaction provides an excellent lecture demonstration and might be adapted to a variety of student investigations. It resembles the iodate-hydrogen peroxide oscillating reaction of Bray, [...] but it operates at room temperature with greater intensity.

## Versuch 5: Die Briggs-Rauscher Reaktion

### Zubehör

#### Chemikalien

- Kaliumiodat:  $\text{KIO}_3$   
**O** R: 9; S: 24/25-27
- Perchlorsäure (w = 0,7):  $\text{HClO}_4$  (aq)  
**C; O** R: 5-8-35; S: 23.2-26-36/37/39-45
- Wasserstoffperoxid (w = 0,3):  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq)  
**C** R: 34; S: 3-26-36/37/39-45
- Mangansulfat-Monohydrat:  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
**X<sub>n</sub>** R: 48/20/22; S: 22
- Stärke
- Entionisiertes Wasser

#### Geräte

- Bechergläser:
  - 50 mL: 1
  - 250 mL: 3
- Erlenmeyerkolben (250 mL)
- Standzylinder (500 mL, breite Form)

- Meßkolben (100 mL): 4
- Meßzylinder (100 mL)
- Vollpipette (10 mL)
- Schnellauftrichter mit Faltenfilter
- Trichter (d = 5 cm): 3
- Magnetrührer (heizbar)
- Rührfische (l = 3 cm): 4

### Durchführung (Abwandlung der in [3, 4] beschriebenen Vorschriften)

#### Herstellung der benötigten Lösungen

- (a) Stärkelösung (Massenkonzentration  $\rho^* = 0,135 \text{ g/L}$ ):

Mit Hilfe eines beheizbaren Magnetrührers werden in einem Becherglas (250 mL) 80 mL entionisiertes Wasser auf  $T = 100 \text{ °C}$  erwärmt. Währenddessen suspendiert man in einem Becherglas (50 mL) 1,35 g lösliche Stärke in 10 mL entionisiertem Wasser. Die Stärkesuspension wird anschließend in das siedende entionisierte Wasser eingerührt. Unter intensivem Rühren erwärmt man so lange weiter, bis die Stärke vollständig in Lösung gegangen ist. Das noch heiße Stärkesol wird mittels Schnellauftrichter und Faltenfilter in einen Erlenmeyerkolben (250 mL) filtriert. Ist das erhaltene Filtrat auf Zimmertemperatur abgekühlt, so überführt man es in einen Meßkolben (100 mL) und füllt mit entionisiertem Wasser bis zur Eichmarke auf. Bei Aufbewahrung im Kühlschrank ist die auf diese Weise hergestellte Stärkelösung mehrere Tage verwendbar.

- (b)  $\text{HClO}_4$ -saure  $\text{KIO}_3$ -Lsg. ( $c(\text{HClO}_4) = 0,11 \text{ mol/L}$ ;  $c(\text{KIO}_3) = 0,20 \text{ mol/L}$ ):

In ein Becherglas (250 mL) füllt man zunächst ca. 70 mL entionisiertes Wasser und löst darin vorsichtig 1,56 g (0,934 mL) konzentrierte Perchlorsäure ( $w = 0,70$ ). Zu der hergestellten  $\text{HClO}_4$ -Lösung gibt man 4,26 g  $\text{KIO}_3$  und löst das Salz unter intensivem Rühren mittels Magnetrührer und Rührfisch. Der Lösungsprozeß läßt sich durch leichtes Erwärmen beschleunigen. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird in einen Meßkolben (100 mL) überführt und unter Schütteln bis zur Eichmarke mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

- (c) Wäßrige Lösung von Malonsäure ( $c = 0,15 \text{ mol/L}$ ),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $c = 0,02 \text{ mol/L}$ ) und Stärke:

In ein Becherglas (250 mL) füllt man etwa 60 mL entionisiertes Wasser und löst darin unter intensivem Rühren mittels Magnetrührer und Rührfisch 1,56 g Malonsäure und 0,3 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die erhaltene Lösung wird in einen Meßkolben (100 mL) überführt, mit 10 mL Stärkelösung versehen und unter Schütteln bis zur Eichmarke mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

- (d) Wasserstoffperoxidlösung ( $c = 2,37 \text{ mol/L}$ ):

In einem Meßkolben (100 mL) löst man 26,88 g (24,2 mL)  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  ( $w = 0,3$ ) mit entionisiertem Wasser zu  $V = 100 \text{ mL}$ . Diese Lösung ist immer frisch zuzubereiten.

### Weitere Vorgehensweise

- Der Standzylinder (500 mL) wird mit einem Rührfisch versehen und auf der abgekühlten Platte des Magnetrührers plaziert.
- Die Lösungen (b), (c) und (d) werden unter Rühren nacheinander in den Standzylinder gegeben.
- Damit eine gute Durchmischung der Reaktanten gewährleistet ist, wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich mit mäßiger Geschwindigkeit gerührt. Nur unter diesen Bedingungen kommt es zur Ausbildung zeitlicher Oszillationen.

### **Beobachtungen**

Nach einer kurzen Induktionsphase kann man das Auftreten periodischer Farbwechsel beobachten:

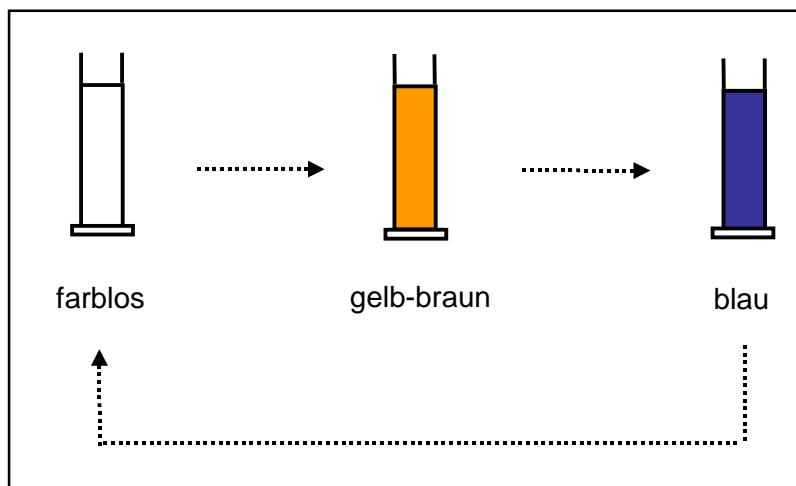


Abb. 7: Periodische Farbwechsel bei der BR-Reaktion.

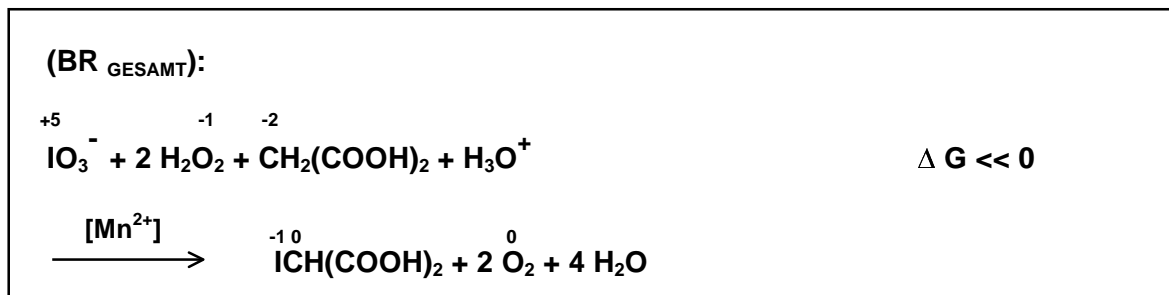
### **Auswertung**

#### Reaktionstyp

Die Briggs-Rauscher-Reaktion ist auch unter dem Namen *Oscillating Iodine Clock* ('Oszillierende Ioduhr') [22] bekannt geworden. Sogenannte *Clock (Time) Reactions* ('Chemische Uhren') können als Sonderformen von Zeitreaktionen angesehen werden. Laut [27] handelt sich dabei um „[...] als Stufenreaktion verlaufende Reaktionen, deren Eintritt nach definierten Zeiträumen erfolgt u. sich z. B. durch Farbänderung kenntlich macht [...]“

### Gesamtreaktion

Die BR-Reaktion lässt sich stark vereinfacht mit folgender Gleichung beschreiben:



Die Bruttoreaktion gibt allerdings keinen Aufschluß darüber, warum das BR-System oszillatorisches Verhalten aufweist. Es ist daher nötig, genauer die Teilprozesse zu betrachten, die in (BR<sub>GESAMT</sub>) zusammengefaßt werden.

### Deutung der periodischen Farbwechsel

Die bei der BR-Reaktion rhythmisch auftretenden Änderungen der Farbe des Reaktionsgemisches haben ihre Ursache in periodischen Schwankungen der Konzentrationen von im Laufe der Reaktion gebildeten Intermediärverbindungen. Wie in dem umseitig abgebildeten Konzentrationsprofil der BR-Reaktion deutlich wird, treten unter anderem Oszillationen der Iod- und der Iodidkonzentration auf.

Abb. 8 ist folgendermaßen zu interpretieren:

- Bereich A:  
Im Falle hoher Iod- und niedriger Iodidkonzentration weist das Reaktionsgemisch die charakteristische gelb-braune Farbe des Iods in wässriger Lösung auf.
- Bereich B:  
Erst wenn die Iodidkonzentration einen kritischen Wert überschritten hat, bildet sich die tiefblau gefärbte Iod-Stärke-Einschlußverbindung. Es wird diskutiert [29, 30], daß sich Iod in Form linearer Atomketten in kanalartige Hohlräume im Inneren der Amylose-Helix einlagert. Jede dieser Ketten besteht aus ca. 15 Atomen; der intracatenare I-I-Abstand beträgt etwa 306 pm. Die charakteristische blaue Farbe der „Iodstärke“ wird darauf zurückgeführt, daß dieses Clathrat ein niedriges Leitfähigkeitsband besitzt, welches *Charge-Transfer*-Übergänge ( $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ ) ermöglicht.
- Bereich C:  
Sinken jedoch sowohl die Iod- als auch die Iodidkonzentration auf sehr niedrige Niveaus ab, so erscheint die Reaktionslösung nahezu farblos.

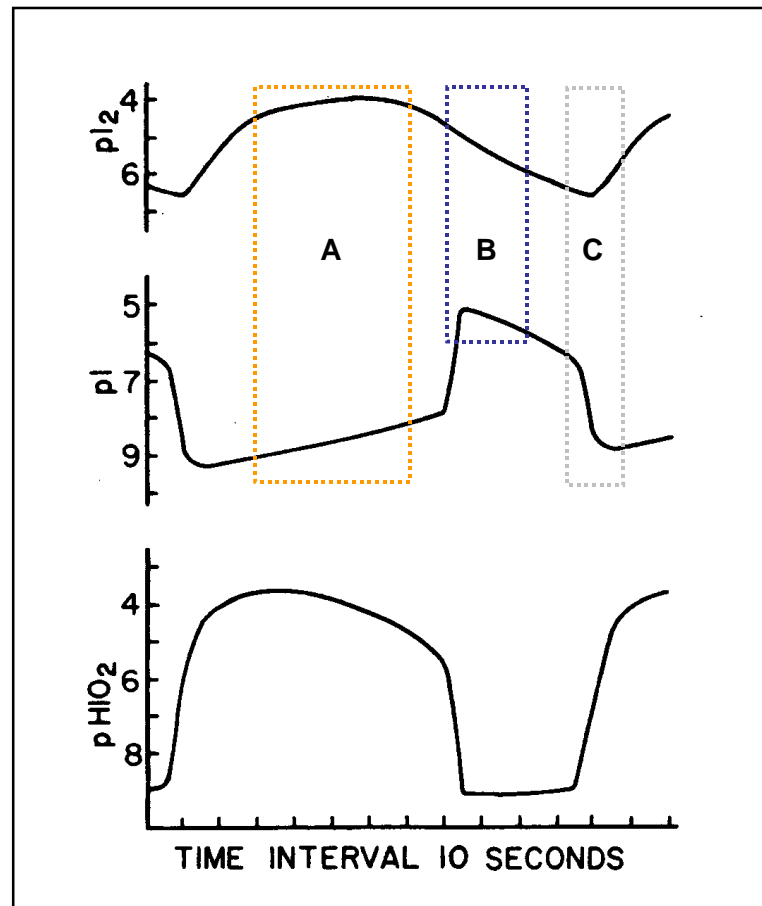


Abb. 8: Konzentrationsoszillationen bei der BR-Reaktion [28, S. 47].

### Mechanismus

Die Vorgänge im BR-System können mit Hilfe eines im Jahre 1982 von S. D. Furrow und R. M. Noyes [28] vorgeschlagenen Reaktionsmodelles erklärt werden. In diesem Modell werden 30 Elementareaktionen postuliert, auf die jedoch im Rahmen dieses Protokolls nicht ausführlich eingegangen werden kann. Eine detaillierte Diskussion mechanistischer Aspekte findet man in [28, 31, 32, 33].

Furrow und Noyes erachten aber 11 der 30 Elementarreaktionen als ausreichend, um das oszillatorische Verhalten des BR-Systems verständlich zu machen.

Ebenso wie bei der bereits diskutierten BZ-Reaktion lassen sich die wichtigsten Teilschritte der BR-Reaktion drei großen Prozessen zuordnen [4].

Wie in dem umseitig abgebildeten Übersichtsschema deutlich wird, beinhaltet Prozeß A nicht-radikalische Reaktionen die bevorzugt bei hoher Iodidionenkonzentration stattfinden.

Fällt im System die Iodidionenkonzentration durch Ablauf von Prozeß A unter einen kritischen Wert, so gewinnen die im Prozeß B zusammengefaßten radikalischen Reaktionen an Bedeutung.

Die Prozesse A und B sind über eine dritte Reaktionsgruppe, Prozeß C, miteinander gekoppelt. Prozeß C hat für das Gesamtsystem eine wichtige Steuerungsfunktion: Dadurch, daß in diesem Prozeß die Neubildung von Iodid aus den Reaktionsprodukten von Prozeß B erfolgt, kommt es nach einem bestimmten Zeitraum zur Hemmung von Prozeß B und das System wird auf den bei hoher Iodidkonzentration bevorzugt ablaufenden Prozeß A „umgeschaltet“.

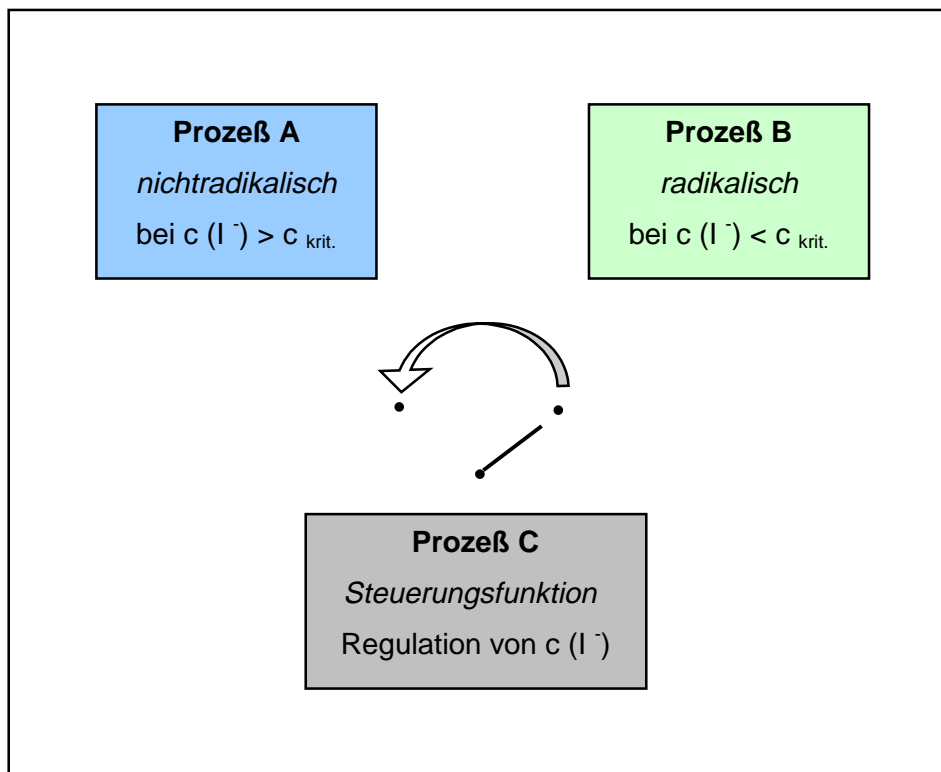
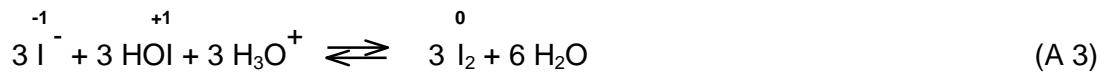
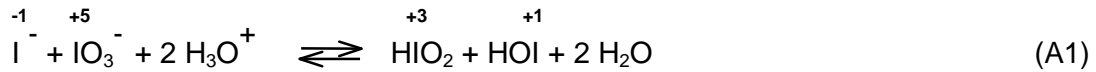


Abb. 9: Schematischer Überblick über die Prozesse im BR-System.



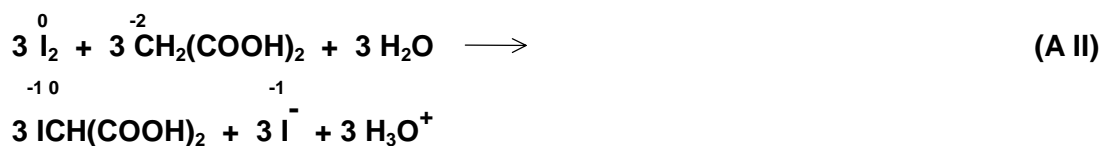
Die in den Prozessen A, B und C zusammengefaßten Teilreaktionen sollen im folgenden genauer betrachtet werden:

**Prozeß A ( $c(\text{I}^-) > c_{\text{krit.}}$ ):**



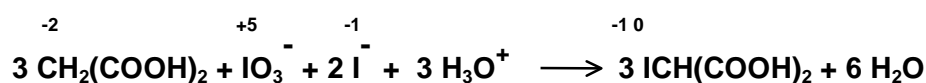
Im bei hoher Iodidionenkonzentration dominanten Prozeß A erfolgt zunächst die Reaktion von Iodid mit Iodat zu Iodiger Säure und Hypiodiger Säure. In einer Komproportionierungsreaktion wird die gebildete Iodige Säure anschließend mit Iodid zu Hypiodiger Säure umgesetzt. Schließlich entsteht in einem weiteren Komproportionierungsschritt elementares Iod. (A I) stellt die summarische Bilanzierung der Reaktionsschritte (A 1), (A 2) und (A 3) dar.

Im nächsten Teilschritt wird die im Reaktionsgemisch vorliegende Malonsäure iodiert. Diese Halogenierung verläuft gemäß dem bereits diskutierten Mechanismus der säurekatalysierten Bromierung (vgl. S. 20).



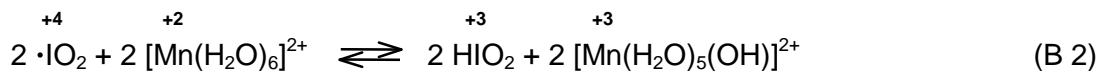
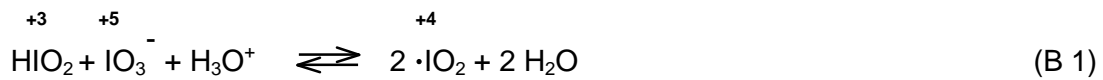
Faßt man die Reaktionsschritte (A I) und (A II) zusammen, so wird deutlich, daß in Prozeß A letztendlich die Iodierung von Malonsäure unter Verbrauch von Iodat und Iodid erfolgt.

**(A GESAMT) = (A I) + (A II)**



Ist nun die Iodidionenkonzentration durch Ablauf von Prozeß A unter einen kritischen Wert gefallen, so gewinnt Prozeß B die Kontrolle über das System.

**Prozeß B ( $c(\text{I}^-) < c_{\text{krit.}}$ ):**

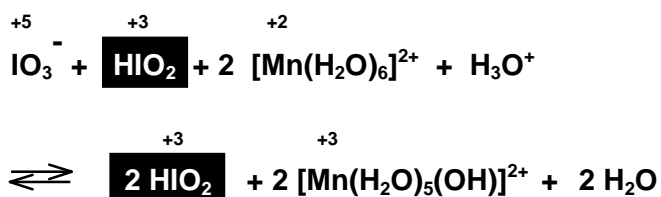


Bei geringer Iodidkonzentration können Iodationen mit Iodidionen um die in Reaktionsschritt (A 1) gebildete Iodige Säure konkurrieren. In einer Komproportionierungsreaktion setzt sich Iodige Säure zunächst mit Iodat zu radikalischem Ioddioxid um. Im nächsten Schritt wird dann die reduzierte Form des Redoxkatalysators durch das entstandene Ioddioxid oxidiert, wobei als wichtiges Reaktionsprodukt Hypoiodige Säure gebildet wird.

Summiert man die Reaktionen (B 1) und (B 2), so wird ersichtlich, daß Prozeß B einen autokatalytischen Teilschritt beinhaltet. Wie bereits in der theoretischen Einführung erwähnt wurde, stellt Rückkopplung in Form von Autokatalyse ein wesentliches Merkmal der in diesem Vortrag diskutierten homogenen Oszillationsreaktionen dar.

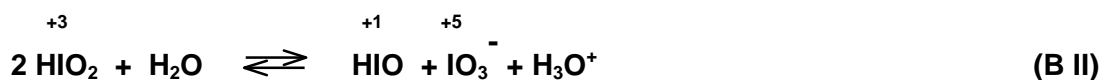
**(B I) = (B 1) + (B 2)**

**Autokatalyse:**

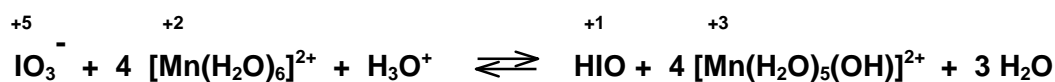
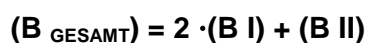


(B I) ist autokatalytisch bezüglich der Iodigen Säure: Die Umsetzung eines HIO<sub>2</sub>-Moleküls führt jeweils zur Bildung zweier Moleküle dieser Spezies.

Die in der Reaktionsfolge (B 1) und (B 2) entstandene Iodige Säure wird im anschließenden Schritt durch eine Disproportionierung zu Hypoiodiger Säure und Iodat wieder verbraucht:



Faßt man nun die als (B I) und (B II) bezeichneten Reaktionen zusammen, so wird deutlich, daß in Prozeß B letztendlich die reduzierte Form des Redoxkatalysators durch Iodat oxidiert wird, wobei u. a. die für das Gesamtsystem wichtigen Reaktionsprodukte Hypoiodige Säure und  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{3+}$  entstehen.



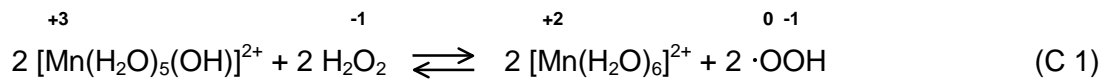
Wie im vorangehenden erläutert wurde, ist es im BR-System die Konzentration des Intermediates Iodid, welche den Übergang von Prozeß A zu Prozeß B steuert. Während bei hoher Iodidkonzentration Prozeß A dominant ist, gewinnt Prozeß B immer dann an Bedeutung, wenn durch Ablauf von Prozeß A die Konzentration dieser intermediären Spezies unter einen kritischen Wert gesunken ist. Damit nun aber Oszillationen zustande kommen können, muß es noch eine dritte Gruppe von Reaktionen geben, die das System wieder von Prozeß B auf Prozeß A zurückschaltet.

Diese Steuerungsfunktion kommt im BR-System Prozeß C zu. Die beiden wichtigsten Aufgaben dieses Prozesses sind die folgenden:

- In Prozeß C erfolgt die Neubildung von Iodidionen aus den in Prozeß B entstandenen Reaktionsprodukten. Folglich wird Prozeß B mit gewisser zeitlicher Verzögerung inhibiert und der bei hoher Iodidkonzentration bevorzugte Prozeß A kann wieder die Kontrolle über das System übernehmen. Durch diese Form der negativen Rückkopplung schließt sich der Kreis (vgl. S. 40, Abb. 9).
- Prozeß C hat aber noch eine weitere Funktion, die für das oszillatorische Verhalten des BR-Systems entscheidend ist: Dadurch, daß im Laufe dieses Prozesses die Überführung des Redoxkatalysators in seine reduzierte Form erfolgt, wird die Voraussetzung für die nächste Oszillation des Systems geschaffen.
- In Prozeß C erfolgt zudem die Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff. Da diese Reaktion stark exergonisch ist, stellt sie - ebenso wie die in Prozeß A erfolgende Bildung von Iodmalonsäure - eine treibende Kraft für den gesamten Reaktionsverlauf dar.

Die in Prozeß C ablaufenden Reaktionen sollen nun im einzelnen betrachtet werden:

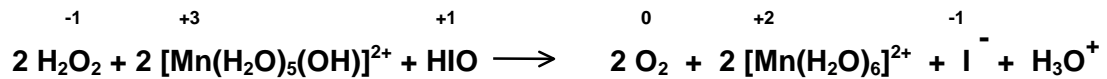
**Prozeß C:**



Zunächst wird der in reduzierter Form vorliegende Redoxkatalysator durch Wasserstoffperoxid oxidiert. Die dabei entstehenden Perhydroxylradikale werden im nächsten Schritt zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff umgesetzt. Die Neubildung von Iodid erfolgt in Prozeß C durch Reaktion von Wasserstoffperoxid mit der in Prozeß B gebildeten Hypoiodigen Säure.

Die Reaktionsschritte (C 1) - (C 3) lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

**(C GESAMT) = (C 1) + (C 2) + (C 3):**



## 2.3 Oszillationsreaktionen der neuen Generation [3, 34]

### 2.3.1 Allgemeines

Alle bis zum Jahre 1979 gefundenen oszillierenden Reaktionen wurden entweder zufällig entdeckt (BL- und BZ-Reaktion) oder stellten experimentelle Varianten bereits bekannter homogener Oszillationsreaktionen dar (BR-Reaktion).

Seit 1979 ist man aber in der Lage, neue oszillationsfähige Systeme mit Hilfe einer als Durchflußrührreaktor (engl. *Continuous-Flow Stirred Tank Reactor, CSTR*) bekannt gewordenen Apparatur systematisch aufzufinden und gründlich zu untersuchen.

Das Funktionsprinzip eines *CSTR* wird im folgenden kurz theoretisch erläutert und mit Hilfe eines Versuches veranschaulicht. Des weiteren sollen einige der im Durchflußrührreaktor gefundenen Systeme mit oszillatorischem Verhalten - sogenannte Oszillationsreaktionen der neuen Generation - vorgestellt werden.

### 2.3.2 Funktionsweise eines Durchflußrührreaktors (*CSTR*)

Führt man oszillierende Reaktionen in einfachen Rührreaktoren (engl. *batch reactors*), wie etwa auf Magnetrührern plazierten Bechergläsern, durch, so treten nur so lange Oszillationen auf, wie sich das Gesamtsystem in Gleichgewichtsferne befindet.

Dieses Problem läßt sich aber dadurch umgehen, daß man einen Reaktor verwendet, in dem die Konzentrationen der Reaktanten durch permanente Zufuhr von Eduktlösungen und ständigen Abfluß von Reaktionslösung konstant gehalten werden können (vgl. Abb. 10).

Mit Hilfe eines solchen Durchflußrührreaktors ist es möglich, den für chemische Oszillationen notwendigen Ungleichgewichtszustand beliebig lange aufrechtzuerhalten.

In Versuch 6 wird ein Modellsystem vorgestellt, mit dem sich das Funktionsprinzip eines Durchflußrührreaktors auf einfache Weise demonstrieren läßt.

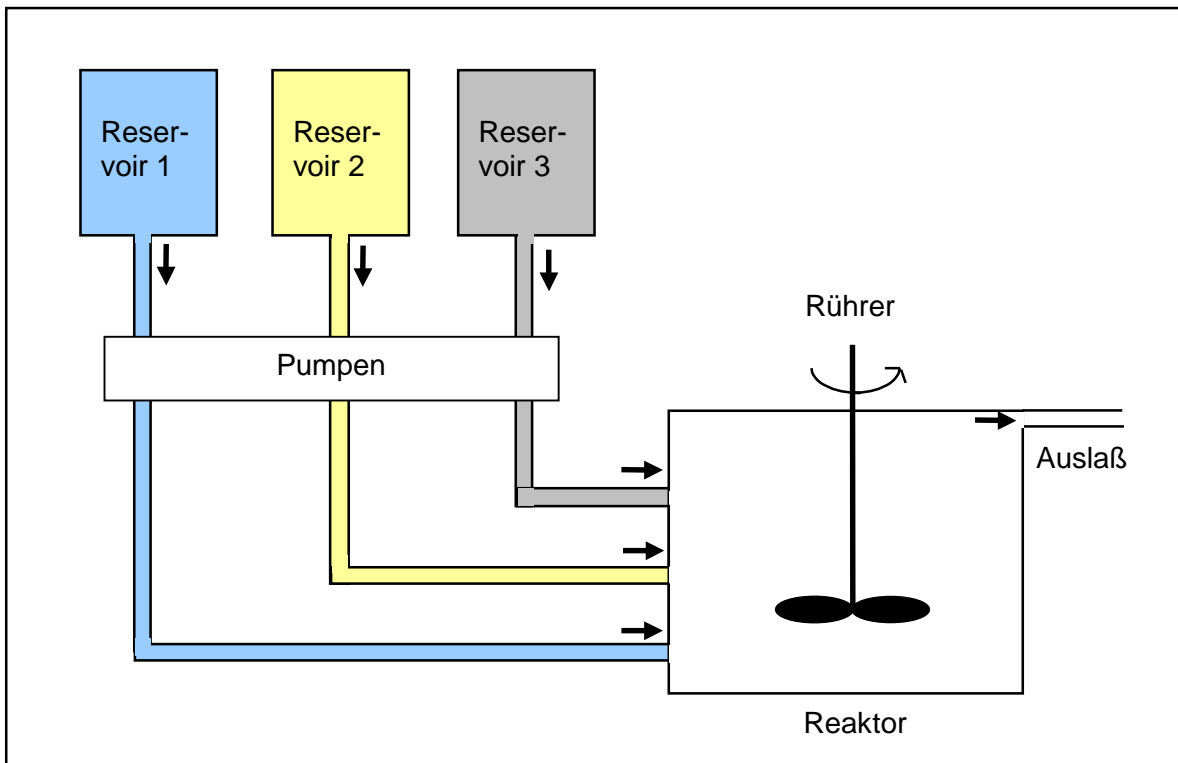


Abb. 10: Schematische Darstellung eines CSTR (verändert nach [2, 9, 34]).

### Versuch 6: Simulation der Funktionsweise eines Durchflußrührreaktors (CSTR)

#### Ziel des Versuches

Die im vorangehenden vorgestellte BR-Reaktion soll unter Durchflußbedingungen durchgeführt werden. Dazu wird eine Apparatur verwendet, mit deren Hilfe sich das Funktionsprinzip eines CSTR auf einfache Weise demonstrieren läßt.

#### Zubehör

##### Chemikalien

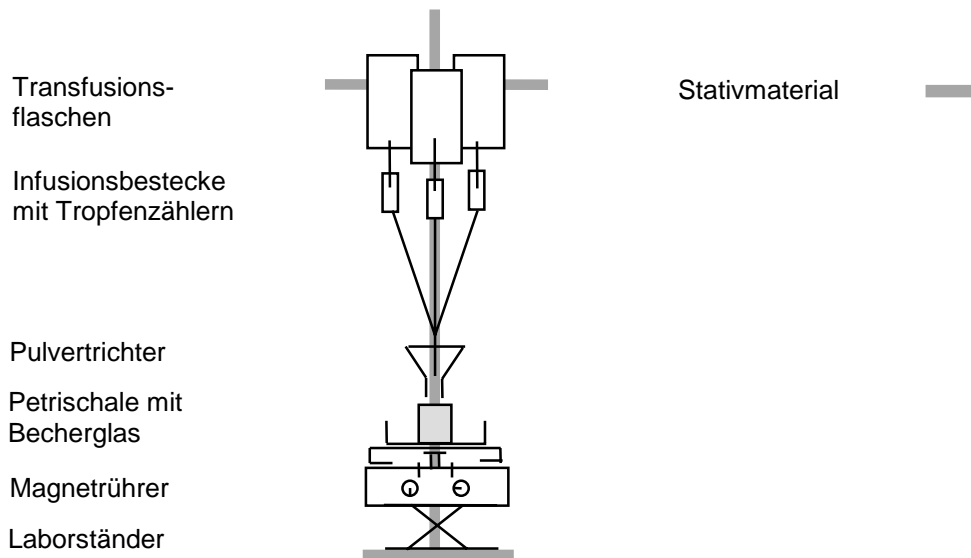
- Kaliumiodat:  $\text{KIO}_3$   
O R: 9; S: 24/25-27
- Perchlorsäure (w = 0,7):  $\text{HClO}_4(\text{aq})$   
C; O R: 5-8-35; S: 23.2-26-36/37/39-45
- Wasserstoffperoxid (w = 0,3):  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$   
C R: 34; S: 3-26-36/37/39-45

- Mangansulfat-Monohydrat:  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $X_n$  R: 48/20/22; S: 22
- Stärke
- Entionisiertes Wasser

### Geräte

- Bechergläser:
  - 50 mL: 2
  - 250 mL: 3
- Erlenmeyerkolben (250 mL)
- Meßkolben (100 mL): 4
- Meßzylinder (100 mL)
- Vollpipette (10 mL)
- Schnellauftrichter mit Faltenfilter
- Trichter (d = 5 cm): 3
- Unterteil einer Petrischale (d = 20 cm)
- Magnetrührer (heizbar)
- Rührfische
  - l = 3 cm: 3
  - l = 2 cm: 1
- Stativplatte
- Stativstangen
  - mit Gewinde (l = 1m): 1
  - ohne Gewinde (l = 0,5 m): 1
- Hakenmuffe
- Doppelmuffen: 4
- Kaufmannklammern: 2
- Stativklammern (rund):
  - NS 29: 1
  - NS 14,5: 1
- Laborständer
- Transfusionsflaschen (250 mL): 3
- Infusionsbestecke: 3
- Pulvertrichter (NS 14,5)
- Kneifzange
- Klebeband
- Schere

## Aufbau



## Durchführung

### Herstellung der benötigten Lösungen

Die Lösungen (a) - (d) werden in der bereits für Versuch 5 beschriebenen Weise angesetzt (vgl. S. 36).

- (a) Stärkelösung (Massenkonzentration  $\rho^* = 0,135 \text{ g/L}$ ): 10 mL  
Die für Versuch 5 angesetzte Lösung kann verwendet werden.
- (b)  $\text{HClO}_4$ -saure  $\text{KIO}_3$ -Lsg. ( $c(\text{HClO}_4) = 0,11 \text{ mol/L}$ ;  $c(\text{KIO}_3) = 0,20 \text{ mol/L}$ ): 100 mL
- (c) Wäßrige Lösung von Malonsäure ( $c = 0,15 \text{ mol/L}$ ),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $c = 0,02 \text{ mol/L}$ ) und Stärke: 100 mL
- (d) Wasserstoffperoxidlösung ( $c = 2,37 \text{ mol/L}$ ): 100 mL

### Weitere Vorgehensweise

- Aus der Stativplatte und den beiden Stativstangen baut man ein Stativkreuz auf (s. Aufbauskitze). Die kurze Stange ohne Gewinde wird mit Hilfe einer Hakenmuffe etwa in  $\frac{3}{4}$  Höhe der Gewindestange horizontal angebracht.
- Die Transfusionsflaschen sind zunächst von den Metallverschlüssen zu befreien. Da diese für den Versuch nicht mehr benötigt werden, muß keine Rücksicht darauf genommen werden, daß sie intakt bleiben. Man kann daher zur Entfernung der Verschlüsse eine Kneifzange verwenden.



- Nach Abnahme der Gummidichtungen spült man die Transfusionsflaschen gründlich mit entionisiertem Wasser aus und trocknet sie sorgfältig ab. Diese Reinigungsoperation ist unbedingt erforderlich, da die Flaschen in der Regel geringe Mengen eines Desinfektionsmittels enthalten, das sich störend auf die durchzuführende Oszillationsreaktion auswirken kann.
- Jede der gereinigten Transfusionsflaschen wird mit je einer der Eduktlösungen (b), (c) bzw. (d) gefüllt und wieder mit der Gummidichtung verschlossen.
- Die vorbereiteten Flaschen werden mit der Gummidichtung nach unten so an dem Stativkreuz befestigt, daß sie etwa die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks bilden (innen: Stativklammer am Flaschenhals; außen: Kaufmannklammern am Flaschenkörper):

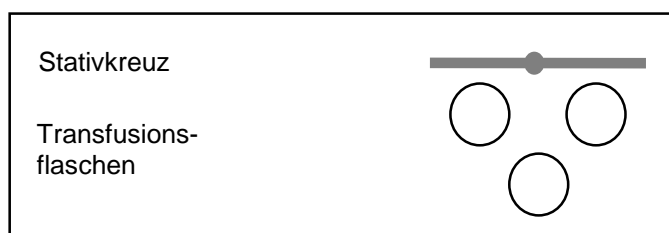


Abb. 11: Anordnung der Transfusionsflaschen (Aufsicht).

- Anschließend wird jeweils ein *Spike* eines Infusionsbesteckes durch den auf der Gummidichtung jeder Transfusionsflasche markierten Punkt gestochen. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß die Tropfenzähler vor dem Anbringen der Infusionsbestecke geschlossen werden, da ansonsten die Eduktlösungen unkontrolliert ausfließen.
- Ein Becherglas (50 mL) wird in das als Überlaufgefäß dienende Unterteil einer Petrischale ( $d = 20 \text{ cm}$ ) gestellt. Man plaziert die Schale auf dem Magnetrührer und kürzt die Schläuche der Infusionsbestecke mit einer Schere anschließend so weit, daß sie etwa 10 cm oberhalb des Becherglasrandes enden.
- Die gekürzten Schläuche werden im unteren Bereich (ca. 5 cm) zusammengeklebt und durch den mit einer Stativklammer (NS 14,5) befestigten Pulvertrichter (NS 14,5) gesteckt. Durch Variation der Höhe des Laborständers verkürzt man den Abstand zwischen den Schlauchenden und dem Becherglasrand auf etwa 2 cm.
- Die Stellrädchen an den Tropfenzählern der Infusionsbestecke werden nun möglichst gleichzeitig geöffnet und zügig so eingestellt, daß die in den Transfusionsflaschen enthaltenen Lösungen mit einer Geschwindigkeit von etwa einem Tropfen pro Sekunde ausfließen. Sobald die Tropfgeschwindigkeiten der drei Eduktlösungen gut übereinstimmen, wird das als Auffanggefäß benutzte Becherglas durch ein zweites Becherglas (50 mL), das mit einem Rührfisch ( $l = 2 \text{ cm}$ ) versehen wurde, ersetzt.

- Damit eine gute Durchmischung der Reaktanten gewährleistet ist, wird das Reaktionsgemisch im Becherglas kontinuierlich mit mäßiger Geschwindigkeit gerührt.
- Die Konzentrationen der Eduktlösungen sind so gewählt, daß das aus je einem Tropfen jeder Ausgangslösung bestehende Gemisch, das in das Becherglas fließt, im Idealfall die gleiche Zusammensetzung hat wie die Reaktionslösung zu Beginn der im vorherigen Versuch gezeigten BR-Reaktion.

### Beobachtungen

- Nachdem das Becherglas etwa zur Hälfte mit dem Reaktionsgemisch gefüllt ist, setzen die für die BR-Reaktion typischen periodischen Farbwechsel ein. Die Oszillationen halten auch dann an, wenn der Inhalt des Becherglases überzulaufen beginnt.
- Vorausgesetzt daß die Tropfgeschwindigkeiten der Transfusionsflaschen einigermaßen übereinstimmen, sind so lange rhythmische Farbwechsel zu beobachten, wie noch Eduktlösungen zum Reaktionsgemisch hinzutropfen.

### Auswertung

Die bei der BR-Reaktion stattfindenden Reaktionen wurden im Rahmen des vorangegangenen Versuches bereits ausführlich diskutiert (vgl. S. 38 ff.).

### 2.3.3 Stammbaum homogener chemischer Oszillationsreaktionen [34]

Wie die vorangehende Demonstration der BR-Reaktion im *CSTR* gezeigt hat, treten bei Systemen, die in einfachen Rührreaktoren oszillatorisches Verhalten aufweisen, periodische Konzentrationsschwankungen auch unter Durchflußbedingungen auf. Der Umkehrschluß ist jedoch nicht zulässig: So sind mit Hilfe des *CSTR* eine Reihe von Reaktionssystemen gefunden worden, bei denen Oszillationen zwar im Durchflußrührreaktor, aber nicht unter *batch*-Bedingungen zu beobachten sind. In der umseitig abgebildeten Übersicht werden ausgewählte Beispiele für Oszillationsreaktionen der alten und der neuen Generation gegenübergestellt.

Wie aus Tab. 6 ersichtlich ist, wurde der Stammbaum homogener Oszillationsreaktionen unter Ausnutzung der Möglichkeiten *CSTR*-Technologie zum Beispiel um die Familie der Chlorit-Oszillatoren erweitert. Des weiteren ist es gelungen, auch im Bereich der klassischen Oszillator-Typen neue oszillationsfähige Systeme zu finden. So kennt man inzwischen Bromat-Oszillatoren, bei denen unter Durchflußbedingungen auch dann Oszilla-

tionen auftreten, wenn das Reaktionsgemisch keine bromierbare organische Verbindung bzw. kein Metallion als Redoxkatalysator enthält.

Oszillator-Typ	Alte Generation	Neue Generation
Bromat	BZ	<u>Minimaler Oszillator:</u> Bromat, Bromid, Metallion als Redoxkatalysator <u>Ohne Metallion als Redoxkatalysator:</u> Bromat, Bromid, Reduktionsmittel
Iodat	BL BR	
Chlorit		<u>z. B.:</u> Chlorit, Iodat, Malonsäure

Tab. 6: Beispiele für homogene Oszillationsreaktionen der alten und der neuen Generation (verändert nach [34, S. 102]).

## 2.4 Bedeutung zeitlich-oszillierender Reaktionen [35 - 37]

Im vorangehenden wurden exemplarisch einige wichtige homogene Oszillationsreaktionen vorgestellt. Auf den Betrachter üben diese Reaktionen wegen ihrer phänomenologischen Besonderheiten eine große Faszination aus. Jedoch geht ihr Stellenwert weit über den von Laborkuriositäten hinaus.

Wie bei mechanistischer Betrachtung der BZ- und der BR-Reaktion deutlich geworden ist, sind die Zusammenhänge zwischen den in diesen Systemen stattfindenden Prozessen so komplex, daß deren Erforschung für viele Chemiker und physikalische Chemiker schon *per se* eine Herausforderung darstellt. Von Relevanz ist die Untersuchung oszillationsfähiger chemischer Systeme jedoch auch für andere naturwissenschaftliche Disziplinen.

So treten sogenannte biochemische Oszillationen bei einer Reihe essentieller Lebensvorgänge, wie z. B. Zellatmung, Glykolyse, Enzymsynthese, Mitose, Morphogenese und Regeneration verletzter Zellen auf. Da alle diese Vorgänge in hochkomplexen und überdies schwer zugänglichen Systemen ablaufen, hofft man, daß die bei der Erforschung der BZ-Reaktion gewonnene Erkenntnisse modellhaft auf *in vivo*-Oszillatoren übertragen werden können.

### 3. RÄUMLICHE OSZILLATIONEN: MUSTER- UND STRUKTURBILDUNGSPROZESSE

#### 3.1 Strukturbildung am Beispiel der BZ-Reaktion

##### 3.1.1 Theoretischer Hintergrund [18, 38]

###### Zeitliche Oszillationen

Eine grundlegende Gemeinsamkeit der bisher vorgestellten oszillierenden Reaktionen besteht darin, daß sie in Reaktionsmedien durchgeführt werden, in denen durch ständiges Rühren für eine gleichmäßige räumliche Verteilung aller Reaktanten gesorgt wird.

Stellt man sich die Lösung, in der eine solche Oszillationsreaktion stattfindet, in viele kleine Volumeneinheiten unterteilt vor, so führt jedes dieser Elemente für sich seine Oszillationen aus. Durch intensive Durchmischung der Reaktionslösung wird jedoch gewährleistet, daß die Schwingungen in einem Volumenelement mit denen der Nachbar-elemente in Phase sind.

Unter den im vorangehenden beschriebenen Bedingungen beobachtet man das Auftreten zeitlicher Oszillationen. Bei der bereits diskutierten Belousov-Zhabotinsky-Reaktion zeigen sich diese - wie bereits diskutiert - darin, daß die Reaktionslösung periodisch Farbwechsel durchläuft:

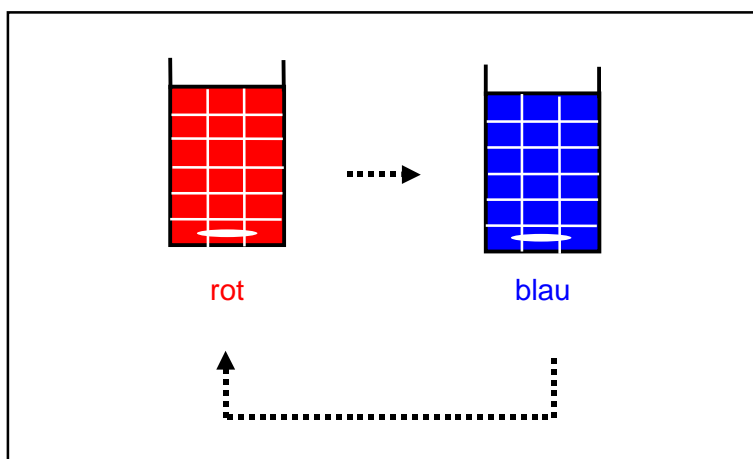


Abb. 12: Zeitliche Oszillationen bei Durchführung der BZ-Reaktion in durchmischtem Reaktionsmedium.

###### Räumliche Oszillationen

Wird eine oszillierende Reaktion jedoch in ungerührter Lösung durchgeführt, so sind die auftretenden Oszillationen nicht zeitlicher, sondern räumlicher Natur.

Denken wir uns die Flüssigkeit im Reaktionsgefäß wiederum in viele kleine Volumeneinheiten aufgeteilt. Bei unterbleibender Durchmischung kann es nun der Fall sein, daß ein Volumenelement seinen Nachbarelementen zufällig in der Phase vorausseilt.

Wie Abb. 13 schematisch verdeutlicht, würde sich dies zum Beispiel bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion darin zeigen, daß die mit einem Farbumschlag von rot nach blau verbundene Oxidation des Redoxkatalysators zufällig in einigen Volumenelementen früher einsetzt als in deren Umgebung. Aufgrund der Tatsache, daß das Reaktionsgeschehen in den verschiedenen Volumenelementen aufgrund fehlender Durchmischung nicht mehr synchronisiert ist, entstehen Inhomogenitäten in der räumlichen Verteilung der Reaktanten. Auf makroskopischer Ebene manifestieren sich diese in der Ausbildung von Mustern und dynamischen Strukturen.

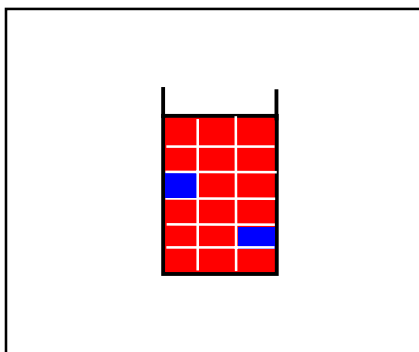


Abb. 13: Räumliche Oszillationen bei Durchführung der BZ-Reaktion in nicht durchmischter Lösung

### **Versuch 7: Räumliche Oszillationen bei der BZ-Reaktion: Bildung von *target patterns***

#### **Allgemeines**

Bei der BZ-Reaktion lassen sich räumliche Oszillationen besonders gut demonstrieren, wenn man die Reaktionslösung in sehr dünner Schicht in das Unterteil einer Petrischale einbringt. Unter diesen Bedingungen beobachtet man die Entstehung konzentrischer Oxidationswellen, die sich rund um bestimmte Zentren im Reaktionsgemisch ausbreiten. Da die entstehenden dynamischen Strukturen an Zielscheibenmuster erinnern, sind sie unter dem Namen *target patterns* bekannt geworden.

Die beschriebene Art der Reaktionsführung wird als zweidimensional bezeichnet, weil nur so viel Reaktionslösung in die Schale gegossen wird, daß die Schichtdicke des die Grundfläche bedeckenden Flüssigkeitsfilms geringer ist als die Breite der sich kreisförmig ausbreitenden Wellen.

## Zubehör

### Chemikalien

- Natriumbromat:  $\text{NaBrO}_3$   
O, X<sub>n</sub> R: 8-22; S: 22-24/25-27
- Konzentrierte Schwefelsäure (w = 0,95 - 0,97):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (aq)  
C R: 35; S: 2-26-30
- Malonsäure (Methandicarbonsäure):  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$   
X<sub>n</sub> R: 22-36; S: 22-24
- Natriumbromid: NaBr
- 1,10-Phenanthrolin-Monohydrat:  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
T R: 25; S: 45
- Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$   
X<sub>n</sub> R: 22; S: 24
- Triton<sup>®</sup> X-100 (Octylphenoldecaethylenglykoether)  
X<sub>n</sub> R: 22-41; S: 24-26-39
- Entionisiertes Wasser

### Geräte

- Erlenmeyer-Schliffkolben (50 mL): 2
- Polyethylen-Tropfflasche (100 mL)
- Meßzylinder (50 mL)
- Meßkolben (10 mL): 2
- Meßpipette (25 mL)
- Vollpipetten:
  - (1 mL): 1
  - (2 mL): 2

Ersatzweise lassen sich auch Einwegspritzen der entsprechenden Größen verwenden.

- Petrischale (Durchmesser d = 10 cm)

Da zufriedenstellende experimentelle Ergebnisse nur dann erzielt werden können, wenn der Boden des Reaktionsgefäßes nicht zu stark zerkratzt ist, empfiehlt es sich, eine neue Petrischale zu verwenden. In jedem Fall ist es aber unbedingt notwendig, das Unterteil der Schale vor Versuchsbeginn gründlich zu reinigen und völlig von Staubpartikeln zu befreien.

- Overheadprojektor
- Overheadfolie zum Schutz der Glasplatte

**Durchführung [39, 40]**Herstellung der benötigten Lösungen:

## (a) Schwefelsaure Natriumbromatlösung:

In einem Erlenmeyer-Schliffkolben (50 mL) versetzt man 33,5 mL entionisiertes Wasser mit 1 mL konzentrierter Schwefelsäure ( $w = 0,95 - 0,97$ ). Nachdem die hergestellte Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, löst man darin 2,5 g  $\text{NaBrO}_3$ .

(b) Malonsäurelösung ( $c = 0,97 \text{ mol/L}$ ):

1 g Malonsäure wird in einem Meßkolben mit entionisiertem Wasser zu  $V = 10 \text{ mL}$  gelöst.

(c) Natriumbromidlösung ( $c = 0,97 \text{ mol/L}$ ):

In einem Meßkolben löst man 1 g NaBr mit entionisiertem Wasser zu  $V = 10 \text{ mL}$ .

(d) Wäßrige Lösung von Triton<sup>®</sup> X-100 ( $w = 0,01$ ):

In einer Polyethylen-Tropfflasche (100 mL) löst man 0,5 g Triton<sup>®</sup> X-100 in 49,5 g entionisiertem Wasser. Die Lösung ist mehrere Monate verwendbar.

(e) Ferroinlösung ( $c = 0,025 \text{ mol/L}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )):

Es wird die für Versuch 2 hergestellte Lösung verwendet.

Die für Versuch 7 benötigten Volumina der angesetzten Lösungen sind in Tab. 7 zusammengestellt. Mit dem angegebenen Gesamtvolumen von  $V = 17 \text{ mL}$  lassen sich räumlichen Oszillationen in einer Petrischale mit einem Durchmesser von  $d = 10 \text{ cm}$  demonstrieren. Wird ein Reaktionsgefäß anderer Größe verwendet, so ist das benötigte Gesamtvolumen über die Beziehung  $V_{\text{Kreiszylinder}} = \pi \cdot r^2 \cdot h$  so zu berechnen, daß die Schichtdicke der Reaktionslösung in der Petrischale etwa 2 mm beträgt. Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei dieser Angabe lediglich um einen Richtwert handelt. Da Petrischalen in der Regel gewölbte Böden haben, beobachtet man häufig, daß sich trotz genauer Berechnung des benötigten Reaktionsvolumens das Problem einer nicht vollständig bedeckten Grundfläche einstellt. Das im Einzelfall erforderliche Gesamtvolumen ist daher meist empirisch zu ermitteln.

Lösung	Benötigtes Volumen
Schwefelsaure $\text{NaBrO}_3$ -Lösung	12 mL
Malonsäurelösung	2 mL
NaBr-Lösung	1 mL
Triton X-100 <sup>®</sup> -Lösung	2 Tr.
Ferroinlösung	2 mL

Tab. 7.: Volumenverhältnisse der Ausgangslösungen.

Die exakte Einhaltung der Konzentrationsverhältnisse der Reaktanten ist für das Gelingen des Versuches entscheidend!

#### Weitere Vorgehensweise

- Unter dem Abzug werden zunächst 12 mL schwefelsaure Natriumbromatlösung und 2 mL Malonsäurelösung in einen Erlenmeyer-Schliffkolben (50 mL) pipettiert und gründlich vermischt. Nach Zufügen von 1 mL Lösung Natriumbromidlösung verschließt man den Kolben zügig mit dem Schliffstopfen und läßt die Reaktionsmischung unter gelegentlichem Umschwenken so lange stehen, bis das zunächst entstandene Brom abreagiert ist.
- Zu der nun farblosen Lösung gibt man 2 Tropfen der wäßrigen Lösung von Triton<sup>®</sup> X-100. Die Funktion des Tensides besteht lediglich darin, die Ausbreitung des Flüssigkeitsfilmes in der Petrischale zu erleichtern.
- Schließlich fügt man noch 2 mL Ferrolösung hinzu, durchmischt sorgfältig und überführt die Reaktionslösung in das auf dem Overheadprojektor plazierte Unterteil einer Petrischale (d = 10 cm). Es ist ratsam, die Glasplatte des Tageslichtschreibers mit einer geeigneten Folie vor Verschmutzungen zu schützen.
- Vor Aufsetzen des Deckels wird das Unterteil der Petrischale nun so lange seitlich gekippt, bis das Reaktionsgemisch die Grundfläche vollständig bedeckt und die rote Farbe des reduzierten Zustandes eingenommen hat.

#### **Beobachtungen**

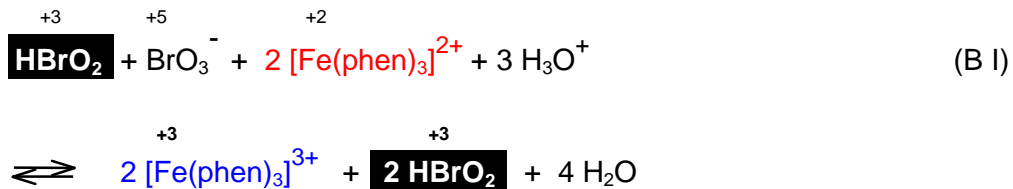
- Nachdem die Reaktionslösung zur Ruhe gekommen ist, werden schon bald an mehreren Stellen in dem zuvor einheitlich roten Flüssigkeitsfilm punktförmige blaue Oxidationszonen sichtbar.
- Anschließend kommt es zur ringförmigen Ausbreitung blauer Oxidationswellen um die ursprünglichen Reaktionszentren.



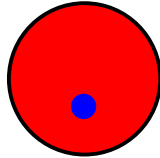


Dominiert Prozeß B jedoch erst einmal das Reaktionsgeschehen an einer bestimmten Stelle des Reaktionsgemisches, so steigt die Konzentration an Bromiger Säure aufgrund der autokatalytischen Natur des Teilschrittes (B I) in diesem Gebiet exponentiell an.

**Autokatalytischer Teilschritt:**



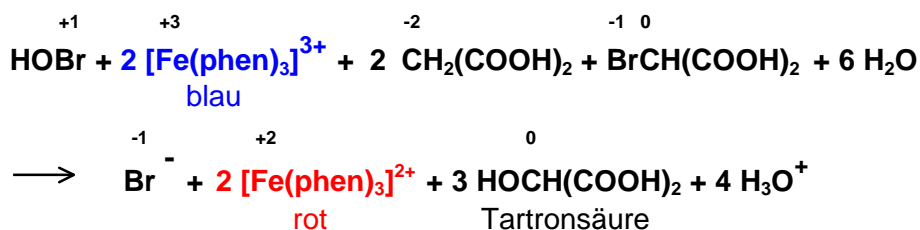
(c)



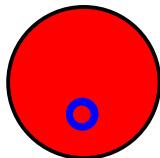
Die gebildete Bromige Säure diffundiert dann in die das Reaktionszentrum umgebenden Bereiche. Das hat zur Folge, daß dort ebenfalls die Oxidation des Redoxkatalysators einsetzt, und zwar überall mit gleicher Phase. Auf diese Weise kommt es zur kreisförmigen Ausbreitung der blauen Oxidationswelle.

Die Anhäufung der Produkte des Prozesses B im Zentrum des Oxidationsbereiches - von Bedeutung sind vor allem HOBr (Hypobromige Säure) und  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$  (Ferriin) - führt nun dazu, daß dort der Prozeß C die Oberhand gewinnt.

(C<sub>gesamt</sub>):



(d)



Ein wichtiger Effekt von Prozeß C besteht darin, daß im Laufe dieser Reaktionsfolge der Redoxkatalysator wieder in seine reduzierte Form überführt wird. Das wird dadurch deutlich, daß im ehemaligen Zentrum des Oxidationsbereiches eine kreisförmige rot gefärbte Zone auftritt. Gleichzeitig kommt es im Laufe von Prozeß C aber auch zur Neubildung von Bromidionen. Sobald die Bromidionenkonzentration im Zentrum einen kritischen Wert überschritten hat, übernimmt dort wieder Prozeß A die Kontrolle.



#### 4. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. F. Franck. Chemische Oszillationen. *Angewandte Chemie* **1978**, *90*, S. 1 - 78.
- [2] R. F. Field & F. W. Schneider. Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik. *Chemie in unserer Zeit* **1988**, *22*, S. 17 - 29.
- [3] H. Brandl. *Oszillierende chemische Reaktionen und Strukturbildungsprozesse*. Köln: Aulis Verlag Deubner & Co., **1987**.
- [4] A. Reimann. Oszillierende Reaktionen: Die Briggs-Rauscher-Reaktion in Theorie und Experiment. *Praxis der Naturwissenschaften (Chemie)* **1994**, *43*, S. 43 - 46.
- [5] P. Glansdorff, P. & I. Prigogine. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. New York: Wiley Interscience, **1971**.
- [6] J. Falbe & M. Regitz (Hrsg.). *Römpp Chemie Lexikon*, 9., erw. u. neubearbeitete Auflage, Band 1. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, **1995**, S. 313.
- [7] H.-D. Försterling & H. Kuhn. *Moleküle und Molekülanhäufungen. Eine Einführung in die physikalische Chemie*. Berlin: Springer-Verlag, **1983**.
- [8] P. W. Atkins. *Chemie des Wandels: Atome, Elektronen, Reaktionen*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, **1993**.
- [9] R. J. Field, R. J. & F. W. Schneider. Oscillating Chemical Reactions and Non-Linear Dynamics. *Journal of Chemical Education* **1989**, *66*, S. 195 - 204.
- [10] A. T. Winfree. The Prehistory of the Belousov-Zhabotinsky Oscillator. *Journal of Chemical Education* **1984**, *61*, S. 661 - 663.
- [11] I. Hargittai. Anatol Zhabotinsky. *The Chemical Intelligencer* **1996**, *7*, S. 19 - 24.
- [12] B. P. Belousov. *Sbornik referatov po radiacionnoj medicine za 1958 g. Moskau* **1959**, *147*, S. 145.
- [13] B. P. Belousov. Eine periodische Reaktion und ihr Mechanismus. In: L. Kuhnert und U. Niedersen (Hrsg.). *Selbstorganisation chemischer Strukturen. Arbeiten von Friedlieb Ferdinand Runge, Raphael Eduard Liesegang, Boris Pavlovich Belousov und Anatol Markovich Zhabotinsky*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, **1987**, S. 71 - 72.
- [14] A. M. Zhabotinsky. *Biofizika* **1964**, *9*, S. 306.
- [15] A. M. Zhabotinsky. Eine periodische Oxydationsreaktion in flüssiger Phase. In: L. Kuhnert und U. Niedersen (Hrsg.). *Selbstorganisation chemischer Strukturen. Arbeiten von Friedlieb Ferdinand Runge, Raphael Eduard Liesegang, Boris Pavlovich Belousov und Anatol Markovich Zhabotinsky*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, **1987**, S. 83 - 89.
- [16] A. M. Zhabotinsky. *Doklady Akademija Nauk SSSR* **1964**, *157*, S. 392 - 395.
- [17] R. J. Field. A Reaction Periodic in Time and Space: A Lecture Demonstration. *Journal of Chemical Education* **1972**, *49*, S. 308 - 311.

- [18] R. J. Field. Das Experiment: Eine oszillierende Reaktion. *Chemie in unserer Zeit* **1973**, 7, S. 171 - 176.
- [19] R. J. Field, E. Körös & R. M. Noyes. Oscillations in Chemical Systems II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, S. 8649 - 8664.
- [20] R. Reich. Oszillierende chemische Reaktionen. *Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht* **1990**, 43, S. 145 - 152.
- [21] S. S. Jacobs & I. R. Epstein. Effects of Chloride Ion on Oscillations in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, S. 1721 - 1724.
- [22] T. S. Briggs & W. S. Rauscher. An Oscillating Iodine Clock. *Journal of Chemical Education* **1973**, 50, S. 496.
- [23] W. C. Bray. A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **1921**, 43, S. 1262 - 1267.
- [24] W. C. Bray & H. A. Liebhafsky. Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. *Journal of the American Chemical Society* 1931, 53, S. 38 - 48.
- [25] J. H. Woodson & H. A. Liebhafsky. Pulses in Iodide Concentration in the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Nature* **1969**, 224, S. 690.
- [26] I. Matsuzaki, J. H. Woodson & H. A. Liebhafsky. pH and Temperature Pulses during the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, 43, S. 3317.
- [27] J. Falbe & M. Regitz (Hrsg.). *Römpf Chemie Lexikon*, 9., erw. u. neubearbeitete Auflage, Band 6. Stuttgart - New York: Georg Thieme Verlag, **1995**, S. 5107.
- [28] S. D. Furrow & R. M. Noyes. The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 3. A Skeleton Mechanism for Oscillations. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, S. 45 - 48.
- [29] H. J. Roth & G. Blaschke. *Pharmazeutische Analytik*. Stuttgart - New York: Georg Thieme Verlag, **1989**, S. 146.
- [30] U. R. Kunze. *Grundlagen der quantitativen Analyse*. 3., von G. Schwedt neu bearbeitete Auflage. Stuttgart - New York: Georg Thieme Verlag, **1990**, S. 201 - 202.
- [31] S. D. Furrow & R. M. Noyes. The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 1. Examination of Subsystems. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, S. 38 - 42.
- [32] S. D. Furrow & R. M. Noyes. The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 2. Effects of Substitutions and Additions. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, S. 42 - 45.
- [33] P. De Kepper & I. R. Epstein. A Mechanistic Study of Oscillations and Bistability in the Briggs-Rauscher Reaction. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, S. 49 - 55.

- [34] I. R. Epstein, K. Kustin, P. De Kepper & M. Orbán. Oscillating Chemical Reactions. *Scientific American* **1983**, 248, S. 96 - 108.
- [35] D. P. Becker & E. Leschik. Chemischer Oszillator als Modell für biologische Schwingungen. *Praxis der Naturwissenschaften (Biologie)* **1980**, 8, S. 233 - 237.
- [36] J. Falbe & M. Regitz (Hrsg.). *Römpf Chemie Lexikon*, 9., erw. u. neubearbeitete Auflage, Band 4. Stuttgart - New York: Georg Thieme Verlag, **1995**, S. 3155 - 3156.
- [37] H. Brandl. Oszillierende biologische und chemische Systeme. *Praxis der Naturwissenschaften (Chemie)* 1981, 3, S. 65 - 74.
- [38] W. Jessen. Chemische Oszillationen und Strukturen als Grundlage einer zeitlichen und räumlichen Oszillation. *Die Naturwissenschaften* 978, 65, S. 449 - 455.
- [39] A. T. Winfree. Spiral Waves of Chemical Activity. *Science* 1972, 175, S. 634 - 636.
- [40] H. Wenisch & O. Herrmann. Oszillierende Reaktionen am Beispiel der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion. *Die Naturwissenschaften im Unterricht (Chemie)* 1990, 1, S. 83 - 87.
- [41] H.-D. Försterling & H. Kuhn. *Praxis der physikalischen Chemie: Grundlagen, Methoden, Experimente*, 3., ergänzte Auflage. Weinheim: VCH, 1990.
- [42] R. J. Field & R. M. Noyes. Explanation of Spatial Band Propagation in the Belousov Reaction. *Nature* 1972, 237, S. 390 - 392.
- [43] J. D. Murray. Wie der Leopard zu seinen Flecken kommt. *Spektrum der Wissenschaft* 1988, 5, S. 88 - 95.